

# Étude des paramètres fondamentaux entourant le reformage à sec du méthane sous courant électrique

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie chimique

Maxime Banville

Jury : Jean-Michel LAVOIE (directeur)  
Nadi BRAIDY (co-directeur)  
Ryan GOSSELIN  
Esteban CHORNET  
Raynald LABRECQUE



À Sarah et à mes parents.

*Une seule idée peut tout changer*

# Résumé

Le développement à l'échelle industrielle d'une technologie de conversion du méthane ( $\text{CH}_4$ ) en présence de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), deux résidus récurrents, permettrait à l'industrie thermochimique des biocarburants d'augmenter ses rendements d'utilisation de la matière première et à la fois de réduire ses émissions de gaz à effet de serre. Il a été démontré au cours de ce projet de recherche qu'il était possible de reformer le  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  en utilisant un lit catalytique de fer sous forme de fibres afin de produire du CO et de l' $\text{H}_2$ . L'hydroélectricité, une source d'énergie renouvelable, a été utilisée afin de chauffer spécifiquement par effet Joule le catalyseur (lit d'acier) pour atteindre une conversion du  $\text{CH}_4$  quasi-complète (près de 100%).

Lorsque le reformeur a été chauffé uniquement par une source de chaleur externe (i.e. un four), une conversion maximale de 30% a été obtenue à 1000°C pour un même débit d'alimentation (1575 SL/ h/ kg cat.). Or l'utilisation d'une puissance Joule ciblée sur la laine d'acier s'est avérée nécessaire à l'atteinte de hauts rendements de conversion. Le passage de l'électricité directement au travers du lit d'acier mène à la formation de points chauds essentiels à la bonne performance du reformeur. Toutefois, à 950°C, il a été montré que la laine d'acier exerçait un pouvoir catalytique non négligeable. La contribution seule des points chauds formés au cœur du reformeur n'est pas suffisante à l'atteinte de bons rendements de conversion. Cet aspect a été confirmé suite à une modification de la nature du catalyseur, soit l'utilisation d'une laine d'acier inoxydable 316L.

Il a également été démontré que la combinaison des deux sources de chaleur (Joule et externe) permettait d'améliorer l'efficacité de conversion du reformeur. Pour une plage d'opération où la conversion était proportionnelle à l'apport en puissance électrique (Joule), une augmentation de la température de préchauffe des réactifs de 800°C à 950°C a permis de réduire l'apport électrique de 34% au niveau adiabatique. La diminution de la puissance Joule requise a pour effet de réduire la facture énergétique.

Par l'étude des paramètres du reformeur, il a également été montré que le procédé pouvait être opéré sur une période prolongée de plus de 200 heures. La puissance électrique appliquée au catalyseur, la température de préchauffe des gaz et les débits d'alimentation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  doivent être ajustés de concert afin de minimiser à la fois l'oxydation du catalyseur (par le  $\text{CO}_2$ ) et la formation de carbone. À conversion supérieure à 60%, un ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 0.95 a permis de stabiliser l'opération du reformeur.

Le principal défi d'un reformeur sous courant électrique consiste à l'amélioration de la configuration du catalyseur chauffé par effet Joule et le contrôle précis des conditions d'opération. Au final, des pistes de recherche et d'amélioration ont été proposées.

**Mots-clés** : Méthane, dioxyde de carbone, reformage, laine d'acier, électricité

# Remerciements

Je tiens à remercier les gens suivants :

- Jean-Michel Lavoie pour son support, sa confiance du début à la fin et pour avoir mis à ma disposition toutes les ressources nécessaires qui ont fait de cette maîtrise une belle expérience.
- Nadi Braidy pour sa grande implication et pour avoir tenu à l'enrichissement de ma formation et à l'amélioration de mon sens critique.
- Tous mes collègues étudiants qui ont fait du laboratoire un climat de travail agréable. Ce fut un plaisir.

Pour la vision industrielle liée au projet :

- Hydro-Québec, Enerkem et CRB innovations. Plus particulièrement, Esteban Chornet et Raynald Labrecque.

J'aimerais également remercier :

- Roland Arthur Lee pour son support.
- Roger, Henri et Luc pour m'avoir appris à me servir davantage de mes mains et pour leur précieuse aide technique lors de la mise en place des équipements.
- Marc Couture pour son savoir-faire lors de la conception mécanique.
- Stéphane Gutierrez et Irène Kelsey pour leur aide au centre de caractérisation des matériaux de l'université.
- Tous les stagiaires qui ont contribué à la réalisation de ce projet de recherche : Jia-Valérie, Fanny et Juliette.
- Benoît Côté, Sylvie Lebrun, Louise Carbonneau et Louise Chapdelaine.
- L'Université de Sherbrooke pour la qualité de l'enseignement.
- Finalement, ma copine Sarah, pour son écoute et son précieux support au jour le jour ainsi que tous mes amis qui sont là en dehors du travail pour aller prendre une bonne bière ou encore profiter du grand air!

# Table des matières

Résumé.....	I
Remerciements.....	III
Table des matières.....	IV
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	IX
1 Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Problématique.....	3
1.3 Définition du projet de recherche.....	5
1.4 Objectifs du projet de recherche.....	6
1.4.1 Objectifs spécifiques à l'opération du reformeur #1 (électrique).....	7
1.4.2 Objectifs spécifiques à l'opération du reformeur #2 thermique-électrique.....	7
1.5 Contributions originales.....	8
1.6 Plan du document.....	8
2 État de l'art.....	9
2.1 Réactions et thermodynamique du reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	10
2.2 Mécanismes réactionnels généraux du reformage à sec.....	13
2.3 Catalyseurs classiques.....	15
2.4 Utilisation d'un catalyseur de fer en présence de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> .....	16
2.4.1 Oxydation du fer par le CO <sub>2</sub> et réduction par le CH <sub>4</sub> .....	18
2.5 Technologies apparentées au reformage sous courant électrique.....	22
3 Méthodologie expérimentale.....	24
3.1 Reformeur électrique (#1) : uniquement chauffé par effet Joule.....	24
3.2 Reformeur Thermique-électrique (#2) : combinaison de deux sources de chaleur.....	26
3.3 Disposition des équipements et opération.....	27
3.4 Techniques de caractérisation des lits catalytiques.....	29
3.5 Spécifications des catalyseurs étudiés.....	30
3.6 Appareils analytiques.....	32
3.7 Principaux calculs et bilans.....	34
4 Résultats et discussions.....	36
4.1 Réacteur #1 : Particularités liées à l'opération.....	36
4.2 Interaction du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> avec la laine d'acier carbone.....	40
4.2.1 Conversion CO <sub>2</sub> seul en présence de fer.....	40
4.2.2 Caractérisation de l'effet du ratio CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> et de la température d'opération sur le lit de fer à basse conversion.....	45
4.2.3 Dépôt de carbone à la surface de la laine d'acier.....	51
4.2.4 Réacteur #2 : Opération sous un ratio CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =0.8 à haute valeur de conversion.....	52
4.3 Réacteur #2 : Opération prolongée et régénération de l'activité du lit d'acier par les réactifs.....	56
4.4 Réacteur #2 : comparaison des sources de chaleur.....	63
4.4.1 Essais « thermique ».....	63

4.4.2	Essais à blanc « thermique » (sans catalyseur).....	64
4.4.3	Corrélation des paramètres lors de l'opération combinée des sources de chaleur « thermique-électrique ».....	67
4.4.4	Réaction de RWGS (sans catalyseur).....	70
4.5	Considérations énergétiques .....	72
4.6	Essais expérimentaux avec une laine d'acier inoxydable de grade 316L. Étude d'un changement de la nature du catalyseur.....	75
4.7	Bi-reformage : Co-injection d'H <sub>2</sub> O et de CO <sub>2</sub> en présence de CH <sub>4</sub> .....	78
5	Conclusion .....	82
5.1	Recommandations .....	85
	Liste des références .....	88
	Annexe A : analyses supplémentaires sur la laine d'acier avant-réaction. ....	93
	Laine d'acier carbone <i>Bulldog</i> .....	93
	Laine d'acier inoxydable 316L .....	95
	Annexe B : courbes de calibration .....	99
	Annexe C : calculs à l'équilibre .....	101
	Annexe D : réaction inverse de Boudouard .....	103



# Liste des figures

Figure 1.1 : Différentes approches pour le reformage du $\text{CH}_4$ en présence de $\text{CO}_2$ [9].	3
Figure 2.1 : Gauche) Température limite de formation du carbone en fonction de la pression et du ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ [17]. Droite) À l'équilibre, quantité de $\text{CO}_2$ minimale requise par carbone contenu dans l'espèce à reformer ( $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) afin de prévenir une formation de carbone (graphite) [16].	12
Figure 2.2 : Concentration des espèces principales calculée en fonction de la température par minimisation de l'énergie de Gibbs, alimentation stoechiométrique des réactifs et à pression atmosphérique : a) Reformage à sec; b) Bi-reformage ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ : 1/0.5/0.5) [9].	13
Figure 2.3 : a) Schéma d'un procédé CLDR pour la réduction du $\text{CO}_2$ en CO et l'oxydation d'un carburant générique à base de carbone passant par un transporteur d'oxygène métallique (Me) [36]. b) Procédé SIR (sponge iron reaction) pour la production d'hydrogène à partir d'eau et de fer.	18
Figure 2.4 : Diagrammes de Baur-Glaessner [39]	21
Figure 2.5 : Système thermique-électrique de [48] a) Coupe sectionnelle du catalyseur, b) Schéma du réacteur thermique-électrique.	24
Figure 3.1 : a) Représentation du réacteur #1 conçu par [12] pour le reformage à sec du méthane sous courant électrique b) Intérieur du réacteur #1 : placement du cylindre réfractaire entouré d'une laine de céramique dans lequel s'insère une des plaquettes électrodes servant aussi de diffuseur au gaz d'alimentation.	25
Figure 3.2 : Réacteur #2, combinaison des sources thermiques-électriques.	27
Figure 3.3 : Positionnement et assemblage des électrodes dans le reformeur #2.	27
Figure 3.4 : Disposition des équipements du banc de reformage à sec sous courant électrique	28
Figure 3.5 : Structure initiale de la laine d'acier Bulldog® a) Vue latérale d'un brin simple de laine d'acier de grade No.O. b) Surface typique lisse observée d'un brin simple de laine d'acier.	31
Figure 3.6 : Fibre d'acier (Lusthersheen®) en acier inoxydable 316L	32
Figure 4.1 : % molaires du $\text{CH}_4$ à la sortie du reformeur #1 sous courant électrique en fonction de la température d'opération pour des débits d'alimentation du $\text{CO}_2$ et du $\text{CH}_4$ de 500 ml/min (débit total 1L/min, GHSV : 1875 SL/ h/ kg, 32 g de laine d'acier 100 $\mu\text{m}$ . Comparaison entre un positionnement perpendiculaire et parallèle des fibres d'acier par rapport à la direction de l'écoulement du gaz.	36
Figure 4.2 : Différence de température mesurée entre la sortie et le cœur du reformeur pour un enroulement des fibres perpendiculaire et parallèle (orientation des fibres par rapport à la direction du gaz).	38
Figure 4.3 : Stabilisation du taux de conversion due à l'endothermicité de la réaction en fonction du temps après injection du $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ (200/200/10 ml/min) pour un reformeur préchauffée initialement sous $\text{N}_2$ , 540 W. à 925°C.	38
Figure 4.4 : Évolution de la température d'opération et de la puissance dissipée après injection des réactifs ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) pour un ampérage constant de 200A.	39
Figure 4.5 : Évolution du % mole $\text{CO}_2$ , % mole CO à la sortie du reformeur résultant d'une oxydation de la laine d'acier par le $\text{CO}_2$ (1000 ml/min $\text{CO}_2$ , 32 g de laine d'acier). Les températures d'opération en fonction du temps sont rapportées sur l'axe secondaire.	41

Figure 4.6 : Patron de DRX du lit de fer après oxydation complète du Fe en $\text{Fe}_3\text{O}_4$ par le $\text{CO}_2$ injecté à 900°C et 1000 ml/min. Seule la magnétite est clairement identifiable sur la patron de DRX. ....	42
Figure 4.7 : Évolution de l'état d'oxydation du fer en fonction du % vol $\text{CO}+\text{H}_2$ de syngaz produit. Le rectangle réfère à la zone des conditions d'opération typiques observées dans le reformeur. Les flèches représentent la direction de l'écoulement allant de l'entrée vers la sortie du catalyseur, adapté de [39]. ....	44
Figure 4.8 : Patrons de diffractions des expériences a) HT1 (Ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.8$ , 940°C), b) HT2 (Ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.25$ , 940°C), c) LT3 (Ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.8$ , 825°C). ....	46
Figure 4.9 : Concept d'oxydation de la fibre d'acier en fonction des pressions partielles de $\text{CO}_2/\text{CO}$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et du potentiel chimique de l'oxygène dans la fibre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/\text{Fe}$ . L'oxydation de la fibre progresse à la fois dans le sens de l'écoulement du gaz et dans le sens radial sur la fibre. La force motrice de l'oxydation est caractérisée par la différence entre la pression partielle d' $\text{O}_2$ équivalente dans le gaz et le potentiel chimique d' $\text{O}_2$ dans le fer (oxydes). ....	49
Figure 4.10 : Morphologie des brins d'acier à l'entrée du réacteur a)-c)-d) et à la sortie du réacteur b). Conditions d'expérimentation : 940°C, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.25$ , 1800 ml/min. ....	50
Figure 4.11 : a) Valeur de conversion, ratio $\text{H}_2/\text{CO}$ et température d'opération en fonction de la puissance électrique appliquée (110, 100, 90, 70 A.) pour une préchauffe de 950°C et un ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ de 0.8 à un GHSV de 3400 SL/h/kg. b) Erreur sur le bilan de carbone (errC) par rapport au carbone total entrant dans le système. ....	54
Figure 4.12 : Superposition des patrons de diffraction de l'entrée et la sortie du lit de fer de l'expérience HT1rep (conditions : tableau 4.3). Identification d'une formation de carbures ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) à la sortie du lit. ....	56
Figure 4.13 : Essai prolongé de 180 heures en présence de 40g (50 $\mu\text{m}$ ) de laine d'acier, 1050 ml/min, 100-110A. Section 1; Opération à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ . Section 2 : Opération à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ avec cycles de réduction (régénération) à ratio de 0.8-0.9-0.95-1. Section 3 : Opération et maintien de l'activité catalytique à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ de 0.95. ....	58
Figure 4.14 : Évènement de régénération de la conversion par réduction du catalyseur à l'aide des réactifs. a) Suivi de la conversion, du ratio $\text{H}_2/\text{CO}$ (sortie) et $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (entrée) entre 127h et 138h. b) Suivi de l'erreur sur le bilan C, H, O. entre l'entrée et la sortie (mol/min) entre 127 h et 138 h. ....	59
Figure 4.15 : a) Stabilisation du reformeur à 1050 ml/min (GHSV : 1575 SL/h/kg), sous un ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.95$ de 160 à 172 h. 195W, 960°C et une densité du lit catalytique approximative de 0.3 g/ml. b) Agrandissement sur l'oscillation liée à la stabilisation du reformeur. ....	62
Figure 4.16 : Conversion du $\text{CH}_4$ et du $\text{CO}_2$ dans le reformeur#2 pour un chauffage thermique seulement (four), ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ ; 1/1/0.1, 1.05 L/min (GHSV : 1575 SL/h/kg), 40g de laine 50 $\mu\text{m}$ . ....	63
Figure 4.17 : Analyse de la contribution des électrodes sur la conversion du $\text{CH}_4$ et du $\text{CO}_2$ lors d'un essai à blanc (sans catalyseur) pour un débit entrant de 1.05 L/min à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ : 1/1/0.1. ....	65
Figure 4.18 : Essais à blanc sous 1,05 L/min à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ . 1) Contribution des électrodes sur les conversions du $\text{CH}_4$ et du $\text{CO}_2$ . 2) Contribution sur les conversions du $\text{CH}_4$ et $\text{CO}_2$ de laine d'acier. ....	66
Figure 4.19 : Conversion du $\text{CH}_4$ en fonction de la puissance électrique appliquée au reformeur : 1) Four préchauffé à 700°C, 40g. 2) Four préchauffé à 800°C, 40g. 3) Four préchauffé à 950°C, 40g. 4) Four préchauffé à 950°C, 80g. À ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ ; 1/1/0.1 et débit total 1.05 L/min. ....	67

Figure 4.20 : Conversion du CH <sub>4</sub> et du CO <sub>2</sub> dans le reformeur #2 en fonction de la température résultante d'un changement de puissance électrique pour un débit total de 1,05 L/min et 40 g de laine d'acier. (GHSV : 1575 SL/h/kg). 1) Four préchauffé à 700°C, 2) Four préchauffé à 800°C, 3) Four préchauffé à 950°C.....	69
Figure 4.21 : Sélectivité pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone calculé par rapport à la réaction de reformage à sec ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) pour un débit total de 1,05 L/min et 40 g de laine d'acier.(GHSV : 1575 SL/h/kg).....	70
Figure 4.22 : Conversion du CO <sub>2</sub> par RWGS (ratio CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =1, absence de catalyseur) en fonction de la température pour un débit d'alimentation de 1.05 SL/min à 9.5%, 13%, 25% de CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) et 1.4 SL/min à 25% de CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ). La balance en N <sub>2</sub> . ....	71
Figure 4.23 : Diagramme de phase fer-carbone (cémentite) [39].....	76
Figure 4.24 : Comparaison de performances entre l'acier carbone et l'acier Inox. 316L. Conversion du CH <sub>4</sub> en fonction de la puissance électrique pour des débits CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> =500/ 500/ 50 ml/min, GHSV=788 SL/h/ kg, four préchauffé à 950°C. 1) Acier carbone (Bulldog®), 2) Acier inoxydable 316L.....	77
Figure 4.25 : Effet sur la conversion à ratio d'alimentation constant CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> : 1/ 1/ 0.1 en fonction du % mole entrant d'H <sub>2</sub> O suite à une saturation du gaz avec 75g (50µm) de laine d'acier carbone. Le four est préchauffé à 950°C a) Débit total 1050 ml/min (GHSV= 840 SL/h/kg), P élec. (W)=270-290. Température d'opération 953-959°C. b) Débit total de 1475±10ml/min (GHSV= 1180 SL/h/kg). P élec. (W)=368-376. Température d'opération 949°C-957°C.....	80
Figure 5.1 : Alternance du sens de l'écoulement du gaz d'alimentation en cours d'opération du reformeur et /ou coinjection de syngaz à l'entrée. ....	86
Figure 1 : Patron de diffraction de la Laine d'acier bulldog® initiale avant réaction. ....	93
Figure 2 : Analyse EDXS sur la laine d'acier Bulldog avant-réaction. Le spectre initial 3 (bas) est pris à plus fort grossissement. ....	94
Figure3 : Laine d'acier carbone <i>Bulldog</i> . ....	94
Figure 4 : Patrons de DRX ; Laine d'acier inoxydable SS 316L avant réaction. ....	96
Figure 5 : Patron de diffraction (DRX) de l'acier inox. 316L (section 4.6) après réaction. Tel que discuté, à l'entrée et à la sortie montrent des oxydes de fer et des oxydes de chrome. ....	98

# Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Caractéristique du GC-TCD-FID utilisé pour l'analyse des gaz .....	33
Tableau 4.1 : Étude de caractérisation dans le reformeur #1 sur l'effet du ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ et de la température d'opération à basse conversion. HT : Haute Température, LT : <i>Low Temperature</i> .....	45
Tableau 4.2 : Résumé de l'interprétation des patrons de diffraction de la figure 4.8. Phase majeure (+++), Phase mineure (++), Phase trace (+).....	46
Tableau 4.3 : Comparaison des conditions et résultats des expériences HT1 (reformeur #1, section 4.2.2) et HT1rep (reformeur #2).....	53
Tableau 4.4 : Résumé d'observations à partir de la figure 4.14. ....	61
Tableau 4.5 : Paramètres constants pour l'étude de la corrélation entre l'apport thermique et l'apport électrique.....	63
Tableau 4.6 : Différence ( $\Delta$ ) sur le bilan molaire de l'oxygène (O) entre l'entrée et la sortie du reformeur pour les deux essais à blanc réalisés avec et sans électrode. Débit de $\text{CO}_2$ et $\text{CH}_4$ de 500 ml/min ( $\approx 0.0204$ mol/min).....	65
Tableau 4.7 : Erreur sur le bilan C/H/O (Err=in-out) pour l'expérience de RWGS à blanc, à 1.4L/min, 25% (mol) de $\text{CO}_2$ .....	72
Tableau 4.8 : Estimation des coûts par tonne (T) de $\text{CH}_4$ convertie dans le reformeur sous courant électrique basé sur le bilan d'énergie adiabatique. Débits d'alimentation de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2=0.5/ 0.5/ 0.05$ L/min et 40g de laine d'acier (50 $\mu\text{m}$ ).....	73
Tableau 4.9 : Rapport kJ consommé/ kJ converti basé sur le bilan adiabatique et calcul du ratio $\text{LHV}_{\text{out}}/\text{LHV}_{\text{in}}$ . Débits d'alimentation de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2=0.5/ 0.5/ 0.05$ L/min et 40g de laine d'acier (50 $\mu\text{m}$ ).....	75
Tableau 4.10 : Effet de l'injection de vapeur au dessus du lit catalytique à l'aide d'une pompe péristaltique. Le four est préchauffé à 950°C avec une puissance électrique de 290W, température d'opération de 960°C, débits de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2 = 700/700/70$ ml/min, 75g de laine d'acier (GHSV=1176 SL/h/kg).....	81

# 1 Introduction

## 1.1 Mise en contexte

L'utilisation intensive des carburants fossiles au cours des derniers siècles a provoqué une forte augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère, ce qui est devenu une préoccupation majeure pour la communauté internationale. Or, il a été estimé que les carburants d'origine fossile continueront d'alimenter 80-85 % de la dépense énergétique mondiale au moins jusqu'en 2030 [1]. Il importe donc de poursuivre l'effort d'atténuation des émissions avant d'atteindre un point de non-retour sur le plan environnemental.

Sur le plan économique, la perte en carbone sous forme de  $\text{CO}_2$  pourra s'avérer de plus en plus onéreuse pour le secteur industriel advenant la venue d'un éventuel marché du carbone. En vue de mieux contrôler les émissions de carbone autour du globe, différents pays tels que la Finlande, la Suède, le Danemark et la Norvège mettent de l'avant le concept des crédits de carbone dans lequel les grandes compagnies émettrices de carbone devraient en principe défrayer les coûts associés à la quantité de  $\text{CO}_2$  qu'ils émettent dans l'atmosphère. À ce jour, les crédits de carbone permettront de créer une valeur pour le  $\text{CO}_2$  pour lequel le prix pourra varier de -15 \$US à -25 \$US par Tonne [2]. Ce nouveau marché aura idéalement pour effet de minimiser les émissions, mais surtout de favoriser le développement de nouvelles technologies de conversion du  $\text{CO}_2$  alors que ce dernier pourra être considéré comme une matière première.

Jusqu'à ce jour, les solutions classiques proposées pour la réduction des émissions de  $\text{CO}_2$  des grands producteurs sont principalement des solutions de captation et de séquestration. Une fois capté, le  $\text{CO}_2$  peut être séquestré géologiquement afin d'éviter sa réémission à l'atmosphère. La séparation du  $\text{CO}_2$  des émissions des grandes industries se fait principalement par trois solutions générales : la captation précombustion, postcombustion et *oxy-fuel*. Ces techniques sont basées sur plusieurs méthodes de séparation classiques telles que des colonnes d'absorption à base d'amine et des procédés de distillation ou des méthodes cryogéniques [3]. Toutefois, plusieurs chercheurs ne croient pas que la capture et la séquestration du  $\text{CO}_2$  puisse offrir une solution à long terme. La solution ultime pourrait être la transformation chimique du  $\text{CO}_2$  en produits

chimiques utiles tels que des biocarburants, des commodités chimiques ou encore des polymères [4]. L'idée de faire la synthèse de tels produits à partir de  $\text{CO}_2$  (exemple : méthanol et polycarbonate) permettrait de réduire substantiellement les émissions de carbone et l'utilisation des carburants fossiles. La conversion du  $\text{CO}_2$  en produits chimiques demande généralement un investissement en énergie considérable, mais mène également à une opportunité d'utilisation des énergies vertes renouvelables (hydroélectricité, solaire, éolien, marée, géothermie, biomasse, etc.) [4].

La valorisation des émissions de carbone résiduel est aussi un aspect clé pour le développement de l'industrie des biocarburants. Autant pour les procédés thermochimiques que biochimiques, une certaine proportion du carbone initialement présent dans la matière première est perdue en cours de conversion. Par exemple, les procédés de production d'éthanol à partir de végétaux issus de l'agriculture ont généralement une efficacité de conversion (kJ éthanol/kJ biomasse) estimée entre 36 % et 55 %, dépendamment du type de biomasse utilisée du type de procédé (hydrolyse, fermentation et gazéification). La majorité du carbone, plus du tiers, est perdue au niveau des émissions en  $\text{CO}_2$  [5].

Dans l'industrie de la gazéification, le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  font aussi partie des résidus récurrents lors de la conversion de la biomasse. Typiquement pour une gazéification à l'air de résidus forestiers ou encore de copeaux de bois, le  $\text{CO}_2$  représente environ 15-25 % (vol) et le  $\text{CH}_4$  8-15 % (vol) du biogaz produit. D'autres alcanes à courtes chaînes sont également produits ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) à raison de 1-6 % (vol) [6, 7]. Il existe donc une grande opportunité de valorisation du carbone résiduel pour une plateforme de gazéification de biomasse hétérogène. Il y aurait tout intérêt à valoriser le carbone résiduel en davantage de Syngaz composé essentiellement de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ . Le Syngaz supplémentaire produit peut par la suite être utilisé pour la cogénération d'électricité, mais aussi pour la synthèse catalytique d'une large gamme de produits comme le méthanol, l'éthanol, le diméthyl-éther (DME), des acétates ou encore de la gazoline via une synthèse de Fischer Tropsch [8] lorsque des économies d'échelle peuvent être atteintes.

Le présent projet de recherche se concentre essentiellement sur une approche de transformation du carbone résiduel en passant par une technologie de reformage afin de produire du gaz de

synthèse (  $\text{CO} + \text{H}_2$  ). De façon conventionnelle, la production de gaz de synthèse à partir de méthane (ou d'alcane, alcènes à courtes chaînes) est faite par reformage à la vapeur. Toutefois, l'intérêt montant pour la mitigation des gaz à effet de serre génère de plus en plus d'intérêt envers le remplacement de la vapeur d'eau par un autre agent oxydant (plus faible) : le dioxyde de carbone [9]. La figure 1.1 décrit les combinaisons entre  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  selon l'approche de reformage utilisée. Le reformage à sec (en présence de  $\text{CO}_2$  seulement) demande plus d'énergie que le reformage à la vapeur classique, mais permet au niveau industriel d'éliminer les coûts de production de la vapeur. Le Bi-reforming permet de remplacer partiellement une partie de la vapeur par le  $\text{CO}_2$ , ce qui peut être avantageux économiquement, mais aussi au niveau de la composition du syngaz produit. D'autre part, l'injection d' $\text{O}_2$  en *auto-reforming* et *tri-reforming* permet d'améliorer le bilan énergétique (diminution de l'apport d'énergie externe), mais nécessite une combustion d'une partie du  $\text{CH}_4$  entrant (généralement 25-30%).

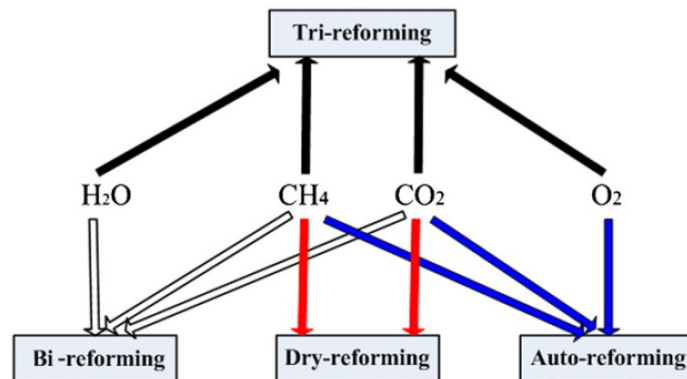


Figure 1.1 : Différentes approches pour le reformage du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  [9].

Ce projet de recherche se concentrera principalement sur le reformage à sec du méthane en présence d'un catalyseur très simple et peu coûteux. Quelques essais de *Bi-reforming* ont été accomplis dans le cadre du projet, mais ne constituent pas une étude paramétrique approfondie.

## 1.2 Problématique

Le développement d'un procédé de reformage à sec à l'échelle industrielle représente un grand défi alors que le procédé doit combiner une bonne efficacité énergétique, de forts taux de conversion du  $\text{CH}_4$  et un faible taux de désactivation du catalyseur. Le procédé doit idéalement pouvoir être opéré de façon simple, c'est-à-dire être exempt de systèmes complexes de contrôle

et résister à des périodes d'opération prolongées. La conception du reformeur peut également être optimisée afin de réduire le temps de démarrage au commencement des opérations.

Bon nombre des travaux de recherche sur les procédés de reformage à sec se concentrent sur le développement de catalyseurs très actifs, stables thermiquement et résistants à la désactivation par accumulation de carbone à leur surface. Plusieurs des catalyseurs développés requièrent l'utilisation de métaux de transitions nobles, des méthodes de synthèses complexes ou encore ils ne sont simplement pas disponibles industriellement.

De fortes conversions du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  (supérieures à 90%) sont aussi recherchées pour un procédé de reformage à sec afin de réduire la dimension et la complexité des équipements de séparation en aval du reformeur. Également, un bon taux de conversion est souvent associé à une bonne efficacité énergétique du reformeur. Il est essentiel d'obtenir de bons taux de conversion du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  à de grands débits d'alimentation en gaz ( $\text{GHSV} \geq 10000 \text{ SL/h/kg}$ ) tout en diminuant la consommation d'énergie. Bon nombre de technologies de reformage à sec, notamment dans le domaine des plasmas, sont limitées par leur capacité de traitement ou la complexité des équipements limitant la possibilité de mise à l'échelle [10].

Les reformeurs au niveau industriel sont aussi souvent des technologies auto-thermiques. C'est-à-dire qu'une partie des produits ou réactifs du reformage peuvent être utilisés comme combustibles afin de fournir l'énergie requise par la réaction. Le procédé *Calcor* en est un bon exemple. Un tel procédé n'offre cependant aucune sélectivité pour l'hydrogène [11], ce qui a pour effet de réduire le rendement potentiel du reformeur. D'autres hydrocarbures peuvent également être consommés afin d'alimenter le reformeur, mais cela ne contribue pas à en réduire l'empreinte de carbone.

Il est donc pertinent de se demander s'il est possible de développer un procédé de reformage à sec utilisant un catalyseur très simple, hautement disponible, peu coûteux, efficace énergétiquement tout en ayant une empreinte carbone réduite par l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable. Toutefois, l'énergie renouvelable est souvent disponible à un coût supérieur aux carburants conventionnels (ex : gaz naturel). Cela demande alors une optimisation de la conception du reformeur.



### 1.3 Définition du projet de recherche

Le concept développé dans le cadre de ce projet de recherche vise la conversion du  $\text{CO}_2$  et d'un alcane léger plus précisément, mais de façon non limitative le méthane, en gaz de synthèse. Le Syngaz produit pourrait ensuite être redirigé vers la génération de biocarburants et rehausser du même coup la productivité d'un procédé de gazéification en favorisant le taux de récupération du carbone initialement présent dans la matière première.

Le reformeur développé mettra de l'avant l'utilisation d'un catalyseur à base de fer sous forme de fibre, peu coûteux, au travers duquel circulera un courant électrique. Le passage du courant électrique au travers des fibres provoquera le chauffage sélectif de la surface active par effet Joule. Le chauffage sélectif du catalyseur pourrait vraisemblablement améliorer l'efficacité énergétique du reformeur, mais aussi offrir d'autres avantages opérationnels comme un contrôle accru de la performance de conversion. De plus, la présence de charges (électrons) est bien connue dans un milieu de réaction pour déstabiliser des molécules très stables, un peu à l'image des bases de Lewis qui sont reconnues pour avoir une influence sur le  $\text{CO}_2$ . Une interaction directe avec les électrons pourrait donc, logiquement, avoir un impact direct sur la déstructuration du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$ .

Le premier volet de ce projet de recherche consiste à remettre en place le reformeur sous courant électrique initialement développé lors de travaux antérieurs réalisés au Laboratoire des Technologies de l'Énergie (Hydro-Québec) [12]. Le fer sous forme de fibre a également été utilisé lors de ces travaux antérieurs. Par la suite, l'étude des paramètres fondamentaux entourant le reformeur sous courant électrique doit être approfondie afin d'évaluer le potentiel industriel de cette approche. Cette étude permettra de mieux caractériser l'interaction entre les réactifs et la surface catalytique. Enfin, si l'approche est réussie, le développement technologique suivra.

Lors d'un deuxième volet, un second reformeur est conçu et mis en fonction afin de mieux évaluer l'intérêt du chauffage sélectif par effet Joule du lit d'acier. Le nouveau système permet de comparer les contributions à la réaction de reformage à sec d'une source de chaleur conventionnelle (un four) couplée à une source de chaleur sélective (l'effet Joule).

## 1.4 Objectifs du projet de recherche

L'évaluation du potentiel industriel d'un reformeur sous courant électrique passe par plusieurs objectifs spécifiques ayant pour but de déterminer les limites opérationnelles, mais aussi d'optimiser les performances de conversion. Les objectifs de recherche ont été couverts lors de différentes études paramétriques réalisées sur deux reformeurs différents. Les détails du reformeur #1 et du reformeur #2 sont retrouvés dans la section méthodologie (section 3). Le reformeur #1 (électrique) est uniquement chauffé par effet Joule alors que le reformeur #2 (thermique-électrique) est chauffé à la fois par une source de chaleur conventionnelle (thermique) et une source de chaleur sélective (électrique).

Les objectifs principaux de ce projet de recherche consistent à développer un reformeur sous courant électrique qui pourra être opéré pendant plus de 200 heures en présence de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Le procédé de reformage doit ainsi être robuste. Il doit aussi pouvoir atteindre un taux de conversion du  $\text{CH}_4$  quasi-total (de l'ordre de 100%). De plus, en cours d'opération, le taux de formation de carbone résiduel au cœur du reformeur doit être minimal, voir nul. La performance du reformeur et la structure du catalyseur ne doivent pas être affectées par l'accumulation de carbone.

La performance du système doit viser l'équilibre thermodynamique. Ainsi, le rapport de l'énergie consommé lors du reformage du  $\text{CH}_4$  (considéré comme une réaction adiabatique) / énergie fournie par les sources externes qui alimentent le four et qui fournissent l'électricité devrait être inférieur à 40%. De plus, le rapport LHV (*lower heating value*) sortant du reformeur (incluant le  $\text{CH}_4$  non-converti) / LHV entrant du reformeur devrait avoisiner une valeur de 1,3. Ce rapport correspond à une conversion stœchiométrique complète du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  produisant de l' $\text{H}_2$  et du CO dans une proportion 1 :1.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Le LHV correspond au pouvoir calorifique inférieur en KJ/mol. Le pouvoir calorifique inférieur est obtenu en soustrayant au pouvoir calorifique supérieur la chaleur de condensation de l'eau formée au cours de la combustion (non disponible comme chaleur pour le procédé).

#### **1.4.1 Objectifs spécifiques à l'opération du reformeur #1 (électrique)**

- Construire le banc d'essai et remettre en place le reformeur #1 tel que décrit par Labrecque et coll. [12, 13].
  - Mise en place d'un support analytique (GC-TCD, GC-FID, FTIR) et d'un support d'acquisition des données
- Caractériser les interactions entre le gaz reformé et la laine d'acier
  - Détermination des techniques de caractérisation des lits de catalyseur et de la méthodologie d'analyse
- Étudier l'effet des paramètres d'opération sur la conversion et la surface catalytique : puissance électrique (Joule), température d'opération, débits d'alimentation ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) et ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

#### **1.4.2 Objectifs spécifiques à l'opération du reformeur #2 thermique-électrique**

- Concevoir et installer un nouveau reformeur sous courant électrique pouvant combiner une source de chaleur sélective (effet Joule) et une source de chaleur conventionnelle (four).
  - Améliorer l'efficacité énergétique du procédé par le préchauffage initial des réactifs (four) et la réduction de la puissance électrique Joule requise.
- Comparer la performance des deux sources de chaleur pour le reformage à sec du  $\text{CH}_4$  en présence de laine d'acier
  - Évaluer les contributions énergétiques à la réaction associées aux deux sources de chaleur
- Évaluer le pouvoir catalytique de la laine d'acier en lien avec la caractérisation des matériaux
  - Réaliser des essais à blanc (sans catalyseur et sans courant électrique)
  - Estimer la contribution sur la conversion des points chauds produits par le passage du courant électrique dans le lit catalytique.
  - Étudier l'effet d'une modification de la nature du catalyseur (acier inoxydable)

- Étudier les paramètres d'opération : puissance électrique (Joule), température de préchauffe du four, débits d'alimentation ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ), ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  et masse de catalyseur.
- Évaluer la robustesse du procédé
  - Opération prolongée sur 200 heures
  - Conditions propres à la désactivation du catalyseur
  - Possibilité de régénération de l'activité catalytique
- Détailler les réactions secondaires
  - Réaction de *reverse water gas shift* (RWGS)
  - Oxydation/Réduction
  - Accumulation ou élimination du carbone résiduel
- Effectuer un essai de *bi reforming* : reformage du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$

## 1.5 Contributions originales

Voici les principales contributions présentées dans ce document :

- Le développement d'un reformeur sous courant électrique permettant l'utilisation d'un catalyseur de fer simple sous forme de laine dont l'activité peut être régénérée en cours d'opération.
- L'utilisation d'une source d'énergie renouvelable (hydroélectricité) afin de cibler le chauffage du catalyseur et rehausser la performance de reformage à sec du méthane
- La sélection des conditions et méthodes d'opération nécessaires à l'opération prolongée d'un système de reformage en présence de laine d'acier afin de maintenir un taux de conversion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  de 90%, l'intégrité du catalyseur ainsi qu'un faible taux d'accumulation du carbone.
- La détermination des limites opérationnelles d'un reformeur à sec sous courant en présence de laine d'acier qui doivent être considérées en vue de la mise à l'échelle d'une prochaine unité à l'échelle pilote

## 1.6 Plan du document

Le présent document définit en premier lieu un cadre de référence permettant d'aborder l'étude des paramètres fondamentaux entourant un système de reformage à sec. Ce cadre de

référence définit les principaux défis à relever pour prouver le concept et, éventuellement, si l'économique fait du sens, développer une technologie de reformage à sec. En second lieu, l'état de l'art permet de situer l'utilisation d'une laine d'acier par rapport aux catalyseurs classiques utilisés dans les procédés de reformage à sec. L'état de l'art permet également de faire ressortir le caractère novateur et économiquement faisable du reformage sous courant électrique en comparaison avec d'autres technologies portant sur le chauffage direct du catalyseur. Par la suite, les deux systèmes de reformage à sec qui ont été développés et mis en place lors du présent projet sont décrits. La méthodologie présente la disposition des équipements ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour le suivi des gaz et la caractérisation des matériaux.

La discussion aborde quelques particularités qui sont propres à l'opération d'un reformeur chauffé par effet Joule. Ensuite, les études paramétriques ayant pour but de décrire l'effet des paramètres du gaz d'alimentation sur les surfaces catalytiques ont été détaillées pour les deux reformeurs. À la suite de l'effort de caractérisation des catalyseurs, d'autres études paramétriques ont été réalisées afin de mettre en évidence le gain de performance obtenu suite au chauffage sélectif du catalyseur par effet Joule. D'autres essais plus spécifiques portent sur l'étude des réactions secondaires dans le reformeur #2, l'effet d'une modification de la nature du catalyseur et l'injection de vapeur d'eau mélangée au  $\text{CO}_2$  dans le reformeur.

Finalement, un résumé des principales connaissances acquises au cours des diverses manipulations expérimentales a été fait. La définition des limites opérationnelles du procédé a permis d'émettre des recommandations et de suggérer des pistes de recherche à suivre lors des travaux futurs qui pourraient mener au développement d'un prototype industriel.

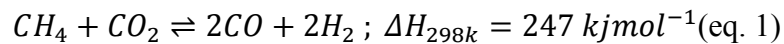
## **2 État de l'art**

Cet état de l'art dresse en première partie un portrait des réactions principales, mécanismes de réaction généraux et de la thermodynamique d'un système de reformage à sec. Ce cadre de référence est essentiel à la compréhension détaillée de l'opération du reformeur sous courant électrique. À notre connaissance, il existe peu de technologies dans la littérature qui sont similaires au reformeur à sec sous courant électrique développé par Labrecque et coll. [12].

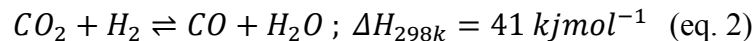
Toutefois, d'autres travaux utilisant des méthodes de chauffage ciblé du catalyseur sont rapportés. L'utilisation d'un catalyseur simple de laine d'acier commerciale s'avère aussi atypique par rapport aux catalyseurs classiques de reformage à sec généralement développés. Le potentiel d'interaction d'une laine de Fe avec le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> est alors étudié afin d'identifier les principaux défis se rattachant à l'utilisation d'un catalyseur aussi simple. Somme toute, le concept de reformage à sec sous courant électrique est une solution potentielle concrète pour l'industrie et mérite une attention particulière.

## 2.1 Réactions et thermodynamique du reformage à sec du CH<sub>4</sub>

Le reformage à sec du méthane (DRM, eq. 1) est une réaction essentiellement endothermique nécessitant un apport considérable en énergie.

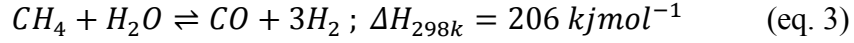


Le reformage du CH<sub>4</sub> en présence de CO<sub>2</sub> requiert thermodynamiquement une température d'opération supérieure à 640°C [14]. En pratique, le reformage à sec est généralement effectué autour de 900°C en présence d'un catalyseur. À un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> équimolaire, la réaction de DRM est favorisée à basse pression [9]. L'équilibre de la réaction principale est influencé par la présence du *Reverse water-gas shift* (RWGS, eq. 2). L'interaction du CO<sub>2</sub> avec l'hydrogène par RWGS mène à un ratio global H<sub>2</sub>/CO inférieur à l'unité. Logiquement une augmentation du ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> favorise la formation d'eau dans le système.

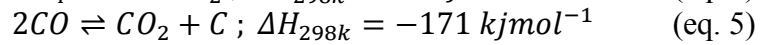
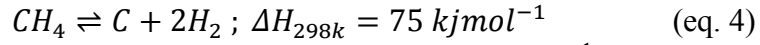


Le ratio H<sub>2</sub>/CO peut par conséquent être contrôlé sous l'unité en ajustant le ratio des réactifs CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> [10]. À pression atmosphérique, une augmentation du ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> favorise la conversion du CH<sub>4</sub>, mais défavorise celle du CO<sub>2</sub> [15].

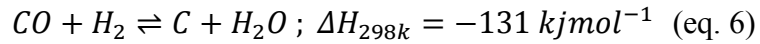
Le reformage à sec peut aussi être combiné à un procédé de reformage à la vapeur (eq. 3), bien établi dans l'industrie depuis plusieurs années, afin d'optimiser le contrôle du ratio H<sub>2</sub>/CO. Le reformage à la vapeur, souvent effectué avec un excès de vapeur, produit un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO stoechiométriquement de 3.



Au niveau de l'inactivation par déposition de carbone à la surface des catalyseurs utilisés pour le reformage à sec, deux réactions principales sont impliquées, soit la décomposition pyrolytique du méthane (eq. 4) et la réaction de Boudouard (eq. 5). La formation du carbone se produit préférentiellement entre 550°C et 700°C via la réaction de Boudouard en contrepartie, cette dernière est généralement inhibée au-delà de 820 °C alors que le craquage du CH<sub>4</sub> est favorisé par une augmentation de la température [16]. Pour des conditions optimales, il faut opérer le système au-delà des températures limites de formation du carbone, mais en deçà des limites de formation de carbures dépendamment du catalyseur utilisé. [15].



La déposition du carbone peut aussi se produire via la réaction inverse de gazéification du carbone (eq. 6). Cette réaction est également défavorisée par une augmentation de la température.



Les trois dernières réactions associées à la déposition de carbone sont susceptibles d'affecter le ratio des produits du reformage. Une hausse du ratio H<sub>2</sub>/CO sans utilisation de vapeur peut aussi être caractéristique de la décomposition du méthane. Idéalement, le carbone issu de la décomposition du méthane devrait être rapidement consommé par l'inverse de la réaction de Boudouard ou ultimement par la réaction inverse de gazéification du carbone. Un déséquilibre mène nécessairement à l'accumulation de carbone et l'inactivation du catalyseur [17]. À noter qu'une accentuation du *reverse water gas shift* (RWGS) peut aussi du même coup favoriser la réaction de Boudouard.

Afin de minimiser la formation de carbone, la température d'opération, la pression et le ratio initial des réactifs doivent être bien contrôlés. En reformage à sec, une augmentation du ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mène généralement à une diminution de la température maximale de déposition de carbone [16, 18, 19]. Toutefois, afin d'éviter la déposition de carbone au niveau thermodynamique, le ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> doit être supérieur à 1, mais ceci est valide seulement lorsque la température d'opération est supérieure à 800 °C [16]. Autrement, le ratio

d'alimentation a peu d'effet sur la déposition de carbone. La pression d'opération a aussi une influence sur la déposition du carbone. L'augmentation de la pression tend à favoriser la déposition de carbone et repousse donc les températures limites de sa formation [19].

Il est aussi intéressant de considérer brièvement le reformage d'autres alcanes à courte chaîne en présence de  $\text{CO}_2$ . Le ratio  $\text{CO}_2/\text{C}$  minimal requis afin d'éviter la formation de carbone est indépendant du nombre de carbones, des alcanes ou autres hydrocarbures ne contenant pas d'oxygène. Le ratio  $\text{CO}_2/\text{C}$  minimal peut être réduit en présence d'alcool [16].

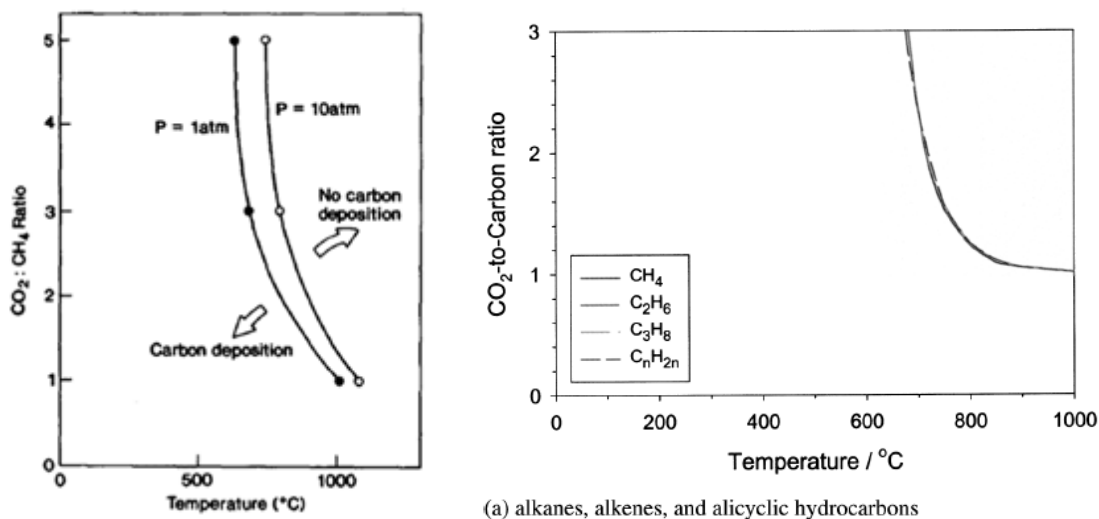


Figure 2.1 : Gauche) Température limite de formation du carbone en fonction de la pression et du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [17]. Droite) À l'équilibre, quantité de  $\text{CO}_2$  minimale requise par carbone contenu dans l'espèce à reformer ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) afin de prévenir une formation de carbone (graphite) [16].

La figure 2.2 illustre l'équilibre thermodynamique du reformage du méthane en présence de  $\text{CO}_2$  (DRM) calculé par minimisation de l'énergie de Gibbs. Le co-reformage du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est aussi illustré. Dans le cas du DRM, la formation d'eau est essentiellement attribuable au RWGS. Le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  diffère dans le deuxième cas (figure 2.2 b) par la combinaison de SRM et DRM. Cette combinaison peut s'avérer avantageuse au niveau industriel pour la synthèse de biocarburants alors qu'il permet, contrairement au DRM seul, de produire un ratio  $\text{H}_2/\text{CO} > 1$ . À l'équilibre et à haute température, dans un ratio  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) / (\text{CH}_4)$  équimolaire, un excès de  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport au  $\text{CO}_2$  (ex.  $2/3 \text{H}_2\text{O}$  pour  $1/3 \text{CO}_2$ ) permettrait de porter le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  à 2. Cependant, l'objectif du présent projet se concentre essentiellement sur



le reformage à sec seul afin de maximiser la conversion du CO<sub>2</sub> et caractériser le catalyseur en condition de DRM par rapport aux limites de formation de carbone.

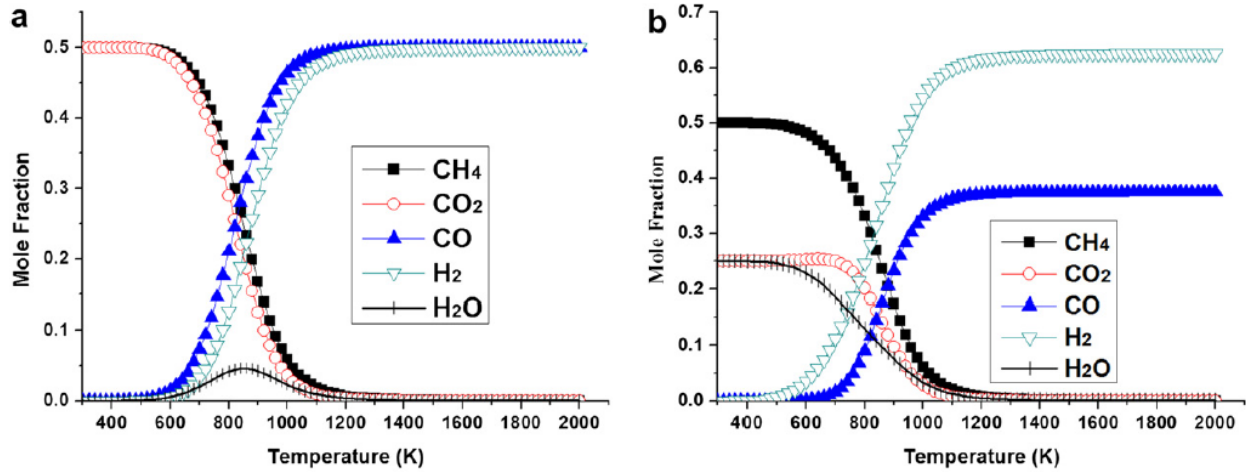
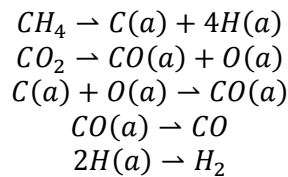


Figure 2.2 : Concentration des espèces principales calculée en fonction de la température par minimisation de l'énergie de Gibbs, alimentation stœchiométrique des réactifs et à pression atmosphérique : a) Reformage à sec; b) Bi-reformage (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : 1/0.5/0.5) [9].

## 2.2 Mécanismes réactionnels généraux du reformage à sec

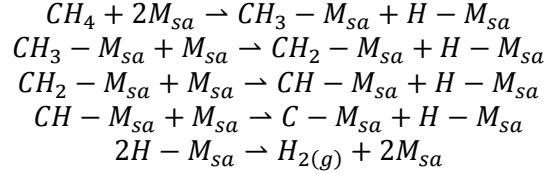
Le méthane s'adsorbe généralement à la surface du métal catalytique pour se dissocier afin de produire de l'hydrogène et une espèce CH<sub>x</sub> hautement réactive. De façon générale, la réaction du CO<sub>2</sub> avec le CH<sub>4</sub> en présence d'un catalyseur suit les étapes suivantes : la déshydrogénation du méthane forme du carbone à la surface du catalyseur et de l'hydrogène, ces derniers étant adsorbés à la surface. Il y a ensuite adsorption dissociative du CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur et finalement réduction de ce dernier en CO [15]. Il est généralement accepté que la chimisorption et dissociation du CO<sub>2</sub> sur des métaux de transitions est dominée par un transfert d'électrons et requiert la formation d'un précurseur anionique du CO<sub>2</sub> [20]. Le mécanisme ci-dessous décrit les étapes générales du reformage à sec. À noter que «(a)» désigne une adsorption sur un site actif du catalyseur.

(eq. 7, [14].)



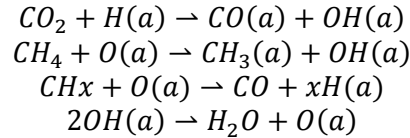
Plus précisément, la dissociation du méthane peut être décomposée en plusieurs étapes successives. Soit le mécanisme général de décomposition du CH<sub>4</sub> à la surface du catalyseur où M<sub>sa</sub> représente un site actif du catalyseur [14]:

(eq. 8, [14])



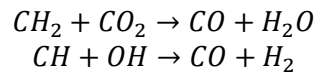
Il a été suggéré que l'activation et décomposition du méthane aide à la dissociation du CO<sub>2</sub> de façon synergique [21]. Ces mêmes auteurs ([21]) ont démontré qu'une petite quantité d'hydrogène peut faciliter la réaction de reformage à sec pour des catalyseurs de Rh (1 % sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et MgO). Une fraction du CO<sub>2</sub> réagit plutôt avec l'hydrogène adsorbé suite à la décomposition du méthane afin de former un CO et une fonction alcool (R-OH). Toutefois, il faut noter que les réactions suivantes combinent aussi la dissociation du CO<sub>2</sub> seule (source d'oxygène). Dans l'équation 9, la valeur de  $x$  des radicaux CH <sub>$x$</sub>  peut varier de 0-4 dépendamment de la température de réaction et du substrat métallique utilisé. De plus, s'il y a décomposition complète du méthane, une partie du carbone formé à la surface peut également réagir par réaction inverse de Boudouard et par gazéification du carbone.

(eq.9, [21])



Sans exclure qu'avant la dissociation complète du méthane, les intermédiaires CH <sub>$x$</sub>  peuvent réagir directement avec le CO<sub>2</sub> et l'eau. Par exemple :

(eq.10, [21])



L'activation du méthane représente la barrière principale pour la production d'hydrogène à partir de gaz naturel. Il a été rapporté à plusieurs reprises que la dissociation de CH<sub>3</sub> à CH<sub>2</sub> + H est l'étape limitante [22]. Ceci est généralement accepté sur une surface propre. En réalité, la surface inclue d'autres éléments tel que H, O et C de même que de petits radicaux OH et CH <sub>$x$</sub> . Ces

éléments traces à la surface peuvent réduire significativement l'énergie d'activation pour l'activation du méthane [22].

Outre les mécanismes d'adsorption et dissociation généraux, il est aussi reconnu dans la littérature que les électrons peuvent directement déstabiliser le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  afin de les faire réagir. Certains travaux effectués dans les domaines du plasma (plasma thermique et plasma à froid) ont prouvé qu'il était possible de faire la dissociation directe du méthane et du dioxyde de carbone, soit par une interaction directe avec les électrons du système ou encore par pyrolyse (décomposition thermique) [10]. Dans notre procédé de reformage à sec sous courant électrique, il est raisonnable de croire qu'une interaction entre les électrons et les molécules adsorbées à la surface du catalyseur de fer pourrait augmenter la performance du système de reformage. La circulation des électrons pourrait également engendrer certains phénomènes ioniques susceptibles de favoriser la performance du catalyseur. Cependant, un effet thermoionique (flux d'électrons en provenance de la surface métallique) n'est pas attendu étant donné que le système de reformage à sec du présent projet sera opéré à pression atmosphérique.

## 2.3 Catalyseurs classiques

La majeure partie des travaux de recherche portant sur le reformage à sec du méthane porte sur le développement de nouveaux catalyseurs. Ces travaux ont généralement comme objectif ultime de développer des catalyseurs performants pour la conversion du  $\text{CH}_4$ , qui sont résistants à la désactivation par cokéfaction, stables thermiquement et peu coûteux. Les principaux catalyseurs utilisés pour le reformage à sec sont des métaux de transition comme le Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Ir, Pd et Pt déposés sur des supports d'oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  (perovskite) [23]. Certains travaux portent aussi sur l'utilisation de carbures (Ex :  $\text{Mo}_2\text{C}$  et  $\text{WC}$ ) ou de zéolithe [4, 14]. Quelques catalyseurs classiques ont été rapportés présentant des conversions de 90 % pour le  $\text{CH}_4$ , entre 800-850°C, à ratio d'alimentation stœchiométrique et *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV) de l'ordre de 20 000 ml/g/h. Les supports utilisés sont parfois inactifs, mais peuvent aussi bien contribuer à la réaction avec le site actif. Une forte interaction du support a d'abord été rapportée par Rostrup-Nielsen et coll. [23] suite à la déposition de Rh sur différents supports. Certains supports composites sont aussi reconnus pour minimiser la déposition de carbone comme  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ,

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  [4]. Les métaux de transitions nobles (Ru, Rh, Ir, Pd et Pt) sont généralement supérieurs au niveau de leur activité et de leur résistance à la désactivation. Cependant, leur nature précieuse et leur coût limitent leur utilisation. Le Ni, reconnu comme le plus actif des métaux de transition non noble, est le métal le plus utilisé selon la littérature. Kodama T et son équipe [24] ont rapporté en ordre d'activité pour le reformage à sec du méthane  $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{W}$  lorsque supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On retrouve aussi dans la littérature plusieurs catalyseurs bi-métallique. Ces combinaisons, par exemple Ni-Co, peuvent être très actives. Toujours sur support d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les combinaisons suivantes ont été classées par ordre d'activité  $\text{Ni-Cu} < \text{Ni-Fe} < \text{Ni-Mn} < \text{Ni-Co}$  [25].

L'utilisation d'un catalyseur de fer sous forme de laine n'est pas fréquente dans la littérature portant sur le reformage à sec bien que les travaux préliminaires à la base du présent projet montrent un bon potentiel de conversion lorsque la laine est parcourue par un courant électrique [13].

## 2.4 Utilisation d'un catalyseur de fer en présence de $\text{CH}_4$ et de $\text{CO}_2$

Bien que le fer ne soit pas le métal de transition le plus actif pour le reformage à sec du  $\text{CH}_4$ , il semble qu'il soit plus actif sous forme oxydé ou plus précisément lorsqu'il y a présence de couples redox à sa surface. Les couples redox  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$  ont été suggérés comme candidats pour le reformage du  $\text{CH}_4$  et il semble que la présence de différents états d'oxydation soit favorable à l'activité catalytique [24, 26, 27]. De plus, dans le cadre d'expériences de reformage d'éthanol, il a été démontré qu'un prétraitement thermique pouvait améliorer la conversion en influençant les oxydes formés en surface, principalement composés de FeO (wustite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) [28, 29, 30]. Toutefois, l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) n'est pas reconnue comme étant une phase active pour le reformage [31]. Au niveau de l'interaction du  $\text{CH}_4$  à la surface du Fe, il semble aussi que l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la dissociation soit considérablement réduite lorsqu'il y a présence d'hydrogène à la surface (ex :  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ ). Pour une dissociation  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$  ( $E_a \approx 115 \text{ kJ/mole}$ ), la présence de groupement OH sur le fer favorise grandement cette dernière ( $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $E_a \approx 31 \text{ kJ/mole}$ ) [22].

L'utilisation d'un catalyseur de fer simple présente toutefois un défi en termes de déposition du carbone. En effet, l'énergie d'activation de la réaction de Boudouard (disproportionnation du CO menant à la production de CO<sub>2</sub> et carbone) dépend fortement de la nature du métal. Parmi les métaux de transition couramment utilisés en reformage à sec, le Fe a l'énergie d'activation la plus faible pour la réaction de Boudouard suivi du Ni et du Co [22]. Le fer est souvent reconnu pour favoriser la disproportionnation du monoxyde de carbone et bon nombre d'articles portent sur la production de nanofilaments ou nanotubes de carbone sur catalyseur de fer. La réaction de Boudouard se produit principalement sur les métaux ferromagnétiques (Fe, Co, Ni et Cr). Le Fe, Co et Ni ont des orbitales 3d partiellement remplies qui facilitent la dissociation des hydrocarbures par une acceptation partielle d'électrons [32]. Également, les oxydes de Fe multivalents possédant une carence en électrons et possédant donc des valeurs d'acide de Lewis sont généralement reconnus pour catalyser la réaction de Boudouard [33]. Comme autre exemple, il a été démontré que l'acier inoxydable 316 ainsi que l'acier doux de type AISI 1010 étaient des catalyseurs actifs pour la production d'hydrogène et la séquestration du carbone par reformage à sec de l'éthanol opéré à 550 °C, CO<sub>2</sub>/EtOH=1. Le fer métallique a été sélectionné pour le reformage de l'éthanol dans le but de produire des nanofilaments de carbone pouvant servir de support à de nouveaux catalyseurs [28, 30, 34]. Le fer est aussi utilisé en vue de produire de l'hydrogène par décomposition catalytique seule du méthane. Les catalyseurs à base de Ni ou Co activent généralement la décomposition seule du méthane entre 450 °C-800 °C alors que la température d'activation pour le Fe est souvent de 700 °C -950 °C [32].

Toutefois, il faut mentionner que la réaction inverse de Boudouard est indépendante de la nature du métal de transition utilisé [22]. Tel que mentionné, en présence de CO<sub>2</sub> et à haute température, la réaction de Boudouard inverse peut procéder et contribuer à nettoyer la surface en cours d'opération. Le passage d'un courant électrique peut favoriser l'atteinte de hautes températures de surface et inhiber la réaction de Boudouard. D'un autre côté, les paramètres d'opération devront être sélectionnés judicieusement afin d'éviter des accumulations de carbone par craquage catalytique direct du CH<sub>4</sub>. C'est pourquoi une étude paramétrique spécifique à l'opération d'un reformeur sous courant électrique est requise.

### 2.4.1 Oxydation du fer par le CO<sub>2</sub> et réduction par le CH<sub>4</sub>

L'oxydation du fer par le CO<sub>2</sub> ainsi que sa réduction par le CH<sub>4</sub> est couramment étudiée dans la littérature portant sur le développement de procédés CLDR (*chemical dry looping reforming*). Le Fe a été identifié comme matériau le plus désirable pour de tels procédés qui sont opérés à des températures variant généralement entre 600 °C et 800 °C [35-39]. Le fer représente un porteur d'oxygène de choix pour le développement de procédés CLDR. Selon les critères de sélection d'un porteur d'oxygène idéal, soit le coût, la toxicité, la stabilité thermique, la résistance à l'attrition (fonction du point de fusion) et la disponibilité, le fer est le plus approprié [36]. Il peut transporter théoriquement 59 g de CO<sub>2</sub>/mole de Fe et être opéré sur une grande plage de température [36].

Inspirés des CLC (*Chemical looping combustion*), les procédés CLDR sont une alternative au reformage à sec conventionnel pour la conversion du CO<sub>2</sub> [37]. Ces procédés permettent une combustion sans flamme via l'utilisation d'un transporteur d'oxygène et réduisent les émissions en NO<sub>x</sub>. Un CLDR consiste à valoriser le CO<sub>2</sub> en CO en l'utilisant comme agent oxydant d'un porteur d'oxygène. À noter qu'une seconde oxydation à l'air peut être faite afin d'améliorer le bilan énergétique. Le fer oxydé est ensuite régénéré avec un agent réducteur comme l'hydrogène ou le méthane. Le CLDR n'a aucune sélectivité pour la production d'hydrogène. Cependant, il existe des procédés CLSR, remplaçant le CO<sub>2</sub> par de la vapeur.

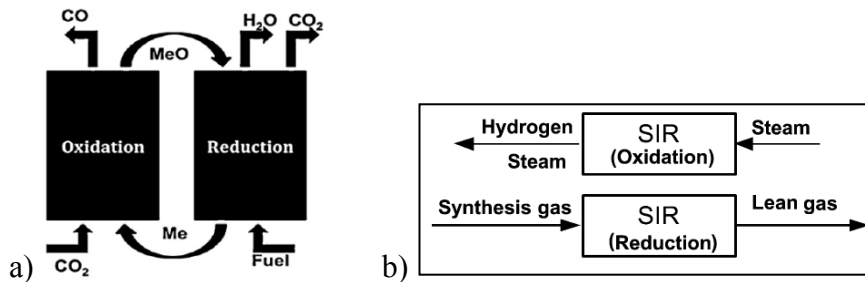
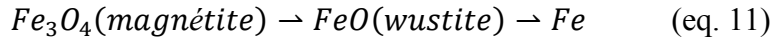


Figure 2.3 : a) Schéma d'un procédé CLDR pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO et l'oxydation d'un carburant générique à base de carbone passant par un transporteur d'oxygène métallique (Me) [36]. b) Procédé SIR (sponge iron reaction) pour la production d'hydrogène à partir d'eau et de fer.

La production d'hydrogène suite à l'oxydation de fer par de la vapeur est un procédé bien connu (*sponge iron reaction*). La sortie d'un procédé de reformage à la vapeur peut aussi être couplée à l'étape de réduction du fer. Pour ce cas, le gaz de synthèse produit sert d'agent réducteur pour l'oxyde de fer. L'étape de réduction peut toutefois être l'étape limitante dans une telle

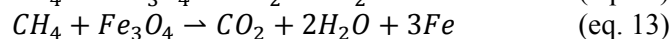
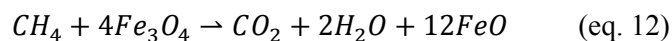
combinaison, mais peut remplacer une opération de RWGS classique à la sortie du reformeur [38]. Pendant la réduction, le syngaz réagit avec la magnétite. Cette magnétite est convertie en wustite et finalement en fer. Lorsque le fer est oxydé par le CO<sub>2</sub>, l'hématite n'est pas une phase observable thermodynamiquement à pression atmosphérique pour une plage de 200°C-1500°C [36, 39]. Le pouvoir d'oxydation du CO<sub>2</sub> est limité par rapport à celui de l'O<sub>2</sub>.



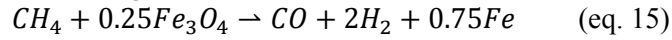
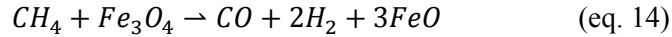
La wustite est un oxyde divalent, toutefois le ratio d'oxygène/fer ne correspond pas à une valeur stœchiométrique de 1. Plus spécifiquement, la stœchiométrie peut être décrite par Fe<sub>1-x</sub>O ou x peut varier de 0.045-0.135 selon la température d'opération et le potentiel chimique de l'oxygène [39]. Les atomes d'oxygène forment une sous maille cubique face centrée alors que le fer occupe les sites octaédriques, mais laisse un certain nombre de sites non occupés. D'ailleurs, la non-stœchiométrie de FeO peut favoriser considérablement son interaction avec le CO<sub>2</sub>. Il a été démontré expérimentalement dans une plage de 600°C-800°C que la réaction d'oxydation de FeO en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par le CO<sub>2</sub> se produit plus facilement sur la wustite ayant un fort ratio non-stœchiométrique. De plus, la non-stœchiométrie de la wustite peut être favorisée par des cycles consécutifs d'oxydation et de réduction [40]. D'ailleurs, les cinétiques d'oxydation par le CO<sub>2</sub> sont généralement développées à partir d'une surface de FeO (couple Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ FeO) et il est reconnu que la dissociation du CO<sub>2</sub> en CO ainsi qu'un atome O adsorbé à la surface est l'étape limitante [41]. D'ordre général, le taux d'oxydation est régit essentiellement par la pression partielle du CO<sub>2</sub>, la présence de CO et la disponibilité des sites d'adsorption sur l'oxyde. Pour des atmosphères H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> en présence d'acier à faible teneur en carbone, il a été montré que le taux linéaire d'adsorption était proportionnel à la pression partielle de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O lorsque non limité par la disponibilité des sites d'adsorption [41].

Les principales réactions à considérer portant sur l'interaction du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO et H<sub>2</sub> en présence de fer sont les suivantes [36, 38, 42] :

Réaction globale de réduction complète du fer par le CH<sub>4</sub> [36] :

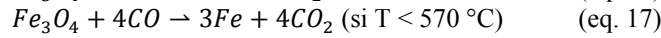
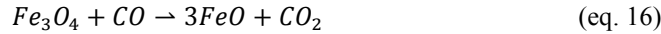


Réaction globale de réduction partielle du fer par le CH<sub>4</sub> [36] :

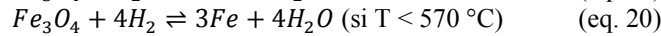
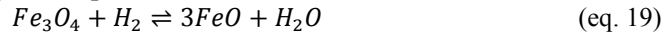


Ces dernières réactions globales incluent la réduction par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone et l'oxydation par le dioxyde de carbone. Il est reconnu que le méthane doit avant tout se décomposer et être converti en CO et H<sub>2</sub> avant d'exercer un pouvoir réducteur [42]. De plus, la réduction sous 570° C de la magnétite au fer s'effectue généralement en une étape alors que la wustite est thermodynamiquement instable sous 570°C. Au-delà de 570°C, cette réduction s'effectue en deux étapes [39, 42].

Réduction par le CO ↔ Oxydation par le CO<sub>2</sub> :

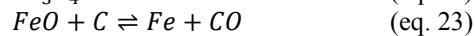
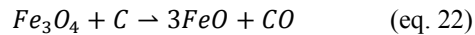


Réduction par H<sub>2</sub> ↔ Oxydation par H<sub>2</sub>O :



S'il y a accumulation de carbone à la surface du catalyseur, l'oxyde peut également être réduit directement par ce carbone. Généralement, il est reconnu que la réaction de réduction elle-même se produit uniquement en phase gazeuse (réduction gas-solide). La réduction directe par le carbone peut se faire en passant par la réaction inverse de Boudouard en présence de CO<sub>2</sub>. Les réactions de réduction directes par le carbone doivent donc se produire à température supérieure >800 °C Industriuellement, ce type de réduction se fait généralement autour de 1200 °C [39]

Réduction par C :



Le diagramme de Baur-Glaessner (figure 2.4) montre les régions de stabilité des oxydes de fer en fonction de la température et de la composition (% vol.) du mélange CO-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>. Ce diagramme permet une évaluation rapide des paramètres d'opération d'un procédé d'oxydation et réduction du fer. Il est aussi possible de comparer les pouvoirs réducteurs du CO et de H<sub>2</sub> (figure 2.4, a). La concentration de H<sub>2</sub> ou de CO requise pour la réduction de FeO ou de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



en Fe est une fonction de la température. Pour un mélange réducteur CO+H<sub>2</sub>, la pression partielle requise d'H<sub>2</sub> diminue avec une augmentation de température alors que celle du CO augmente. En-dessous de 700°C, le CO possède un pouvoir réducteur plus grand que H<sub>2</sub>.

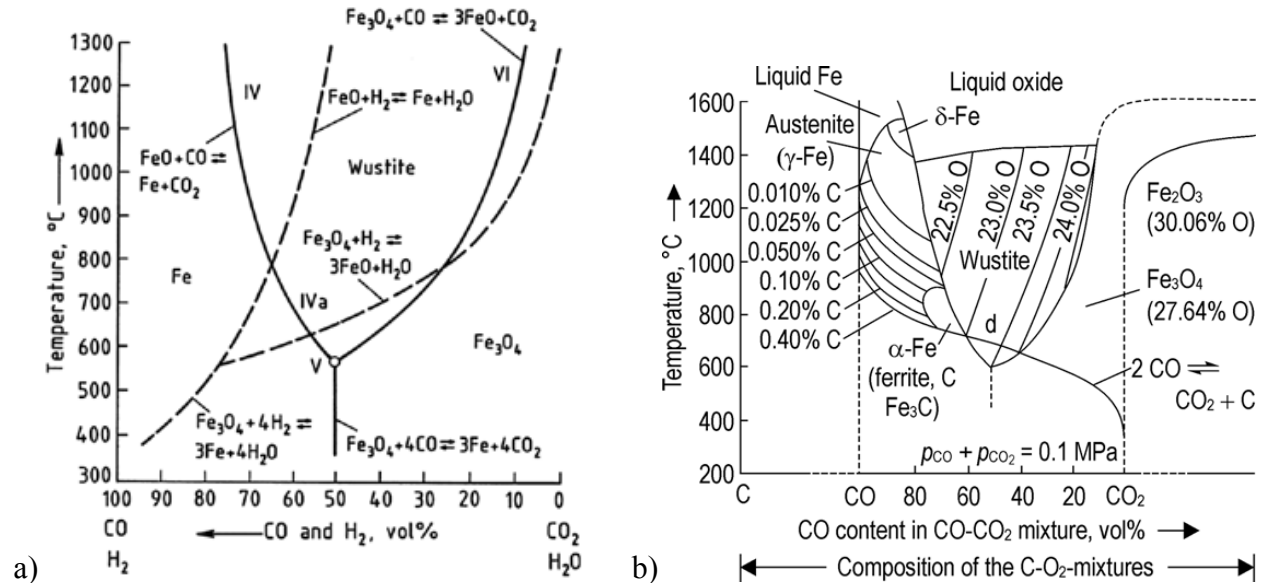


Figure 2.4 : Diagrammes de Baur-Glaessner [39]

Ce diagramme peut aussi inclure la réaction de Boudouard (figure 2.4, b). À noter qu'il existe une région où la réduction passe sous la ligne de Boudouard bien que sous cette ligne, le CO devrait se disproportionner en C et CO<sub>2</sub>. La nucléation de carbone solide qui est nécessaire pour la disproportionnation est supprimée sous ces conditions et la réaction de réduction est alors favorisée bien que son énergie de Gibbs (probabilité thermodynamique) soit supérieure. Les courbes de saturation du carbone dans le fer gamma sont aussi indiquées. À température donnée, le % de C dans le fer tend à diminuer lorsque la pression partielle en CO diminue.

La thermodynamique derrière l'interaction du CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est importante à comprendre pour l'opération d'un reformeur sous courant électrique en présence de laine d'acier. L'étude paramétrique doit être réalisée afin de mieux comprendre l'interaction des gaz avec la surface catalytique lorsque le système est opéré sous courant électrique. Les paramètres devront être sélectionnés de sorte à optimiser la performance de conversion du fer tout en préservant l'intégrité de la structure du lit catalytique.

## 2.5 Technologies apparentées au reformage sous courant électrique

À notre connaissance, très peu de technologies de reformage à sec du méthane portent sur l'augmentation du potentiel de conversion du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  par circulation directe d'un courant électrique au travers d'un catalyseur. Quelques exemples de procédé se rapprochant du reformeur sous courant électrique proposé par Labrecque et coll. [11] ont toutefois été identifiés. Ces travaux visent principalement l'activation thermique d'un catalyseur par circulation d'un courant électrique. Pour l'ensemble de ces cas, la contribution possible des électrons au mécanisme de reformage n'est pas discutée.

Les travaux de [43] ont proposé d'augmenter la performance de catalyseurs nanostructurés en induisant ou appliquant un courant électrique DC ou AC. Ce courant peut être utilisé afin de produire une énergie thermique nécessaire à franchir l'énergie d'activation de la réaction. Les auteurs rapportent que l'effet du courant ou encore d'une force électromagnétique sur un catalyseur nano est beaucoup plus important que sur de larges particules. Toutefois, le brevet ne spécifie pas de réaction ou de catalyseur précis, bien que le fer soit mentionné en tant qu'exemple pour la production d'hydrogène ou la synthèse d'ammoniaque. Le Fe-Cr oxydé est aussi suggéré pour le reformage à la vapeur du méthane.

Au cours de travaux précédents à cette demande de brevet, les mêmes auteurs ont rapporté l'utilisation d'un courant électrique circulé au travers de nanoparticules d'oxyde de indium/oxyde de TiN (ITO) supportées sur une structure *honeycomb* en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enduite d'une pâte conductrice pour l'oxydation sélective du méthanol en hydrogène et  $\text{CO}_2$  à basse température [44]. L'expérience de conversion est réalisée soit en chauffant le catalyseur par une source thermique externe rapprochée ou par circulation du courant au travers de la structure catalytique. La production d'hydrogène fut supérieure à toutes les températures lorsqu'un courant électrique était circulé au sein du catalyseur. Il n'a pas été exclu que la circulation d'un courant électrique dans le catalyseur puisse mener à la formation de points chauds locaux non mesurés par les thermocouples du système.

L'équipe de Zhou et coll. [45] a comparé les performances du reformage à la vapeur du méthane (SRM) entre une source de chauffage externe et un chauffage électrique par effet Joule (réacteur

ohmique). L'expérience consistait à chauffer à 700 °C une plaque anodique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17.9 % Ni déposé sur une lamelle de Fe-Cr-Ni sur laquelle est appliqué un courant électrique. Le courant électrique a permis de diminuer le temps d'activation du catalyseur par un meilleur transfert de chaleur en atteignant une température de 800 °C de la plaque anodique en 23 secondes. Toutefois, les hautes températures locales générées étaient susceptibles d'endommager la surface catalytique et de favoriser un décollement entre la lamelle de fer et la plaque anodique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Après optimisation, un système similaire de Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -lamelle de fer a été éprouvé pendant 3000 h pour le reformage à la vapeur de  $\text{CH}_4$ . Au cours de cet essai prolongé, le réacteur a été opéré à 700°C, à ratio S/C=3 et à GHSV de 157 000 ml/h/g (Ni) résultant en une conversion stable du  $\text{CH}_4$  de 90 %. De plus, près de 500 cycles de démarrage et arrêt ont été effectués [46]. Dans ce système, il y a une relation directe entre le courant, le voltage, la température de surface du catalyseur et la température du gaz. Généralement, une différence de 200 °C a été mesurée entre le centre Fe-Cr-Ni et la surface anodique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 2.5). Également, près de 200 °C de différence ont été rapporté entre la température du catalyseur (700 °C) et la température du gaz reformé (500 °C).

Des essais avec le même réacteur sous courant électrique ont aussi été accomplis pour reformer du kérosène en présence de vapeur (SRK), mais avec du Ru ou Ru-Ni supporté sur la plaque anodique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [47, 48]. Une conversion complète du kérosène a été obtenue à 750 °C, S/C=3 et un LHSV (*liquid hourly space velocity*) de 20 ml-kero/ g/ h. L'utilisation du courant électrique a permis de réduire le temps de stabilisation du reformeur de 1-2 heures à 15 minutes [48].

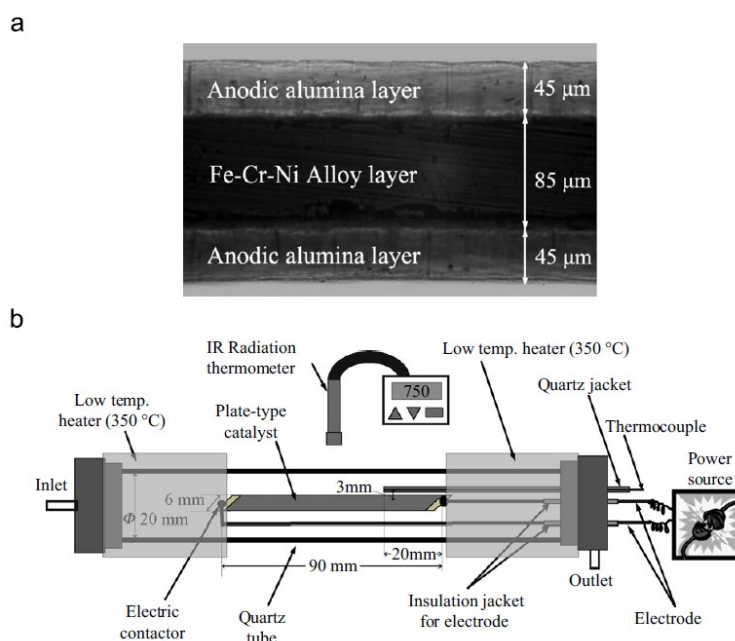


Figure 2.5 : Système thermique-électrique de [48] a) Coupe sectionnelle du catalyseur, b) Schéma du réacteur thermique-électrique.

Or, il est certain que l'utilisation d'un chauffage sélectif du catalyseur par effet Joule présente des avantages considérables pour l'opération d'un reformeur. Néanmoins, les études qui ont été rapportées qui utilisent un support conducteur de fer sous courant électrique ne présentent pas de données quant à la contribution de ce support à la réaction de reformage. Le présent projet de recherche permettra d'analyser l'avantage de l'utilisation d'un courant électrique pour une structure différente, soit le fer sous forme de laine, et d'évaluer le pouvoir catalytique de ce support.

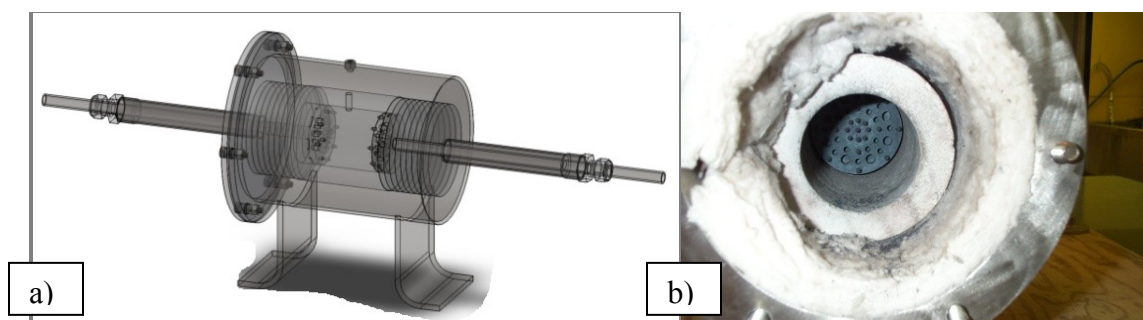
## 3 Méthodologie expérimentale

### 3.1 Reformeur électrique (#1) : uniquement chauffé par effet Joule

Le réacteur à l'origine du projet de reformage à sec sous courant électrique, conçu par Hydro-Québec a été utilisé pour la première phase de ce projet de recherche. Dans ce réacteur à lit fixe, le catalyseur est inséré au centre d'un cylindre réfractaire en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'un volume interne de  $235 \text{ cm}^3$  (diamètre interne de 6.3 cm). L'espace résiduel entre les parois en acier du réacteur et le cylindre réfractaire est isolé par un papier céramique de haute pureté Kaowool® Flex-Wrap. À chaque extrémité du cylindre d'alumine viennent s'insérer des

électrodes en acier. Ces électrodes sont conçues afin d'assurer une bonne diffusion du gaz dans le milieu catalytique tout en offrant un bon contact électrique avec le catalyseur métallique sous forme de fibre placée au centre. Le gaz circule par le centre des tubes électrodes. Les électrodes sont aussi connectées à un redresseur de courant DC modulable (0-12V et 0-500A). Le boîtier du reformeur est isolé électriquement des électrodes à l'aide d'embouts en Teflon® machinés spécifiquement. De plus des connexions diélectriques servent de jonction en la tuyauterie et les électrodes. Afin de suivre la température d'opération, trois thermocouples de type K isolés par un manchon de céramique sont insérés dans ce reformeur. Un thermocouple est inséré dans chacune des électrodes afin de mesurer la température d'entrée et de sortie. Un 3<sup>e</sup> thermocouple est inséré perpendiculairement à l'écoulement directement au cœur du lit de catalyseur.

Ce premier réacteur de reformage sous courant électrique est alors chauffé uniquement par effet Joule, c'est-à-dire via la résistivité du lit catalytique utilisé lors du passage du courant électrique DC entre les deux électrodes. Il a alors été démontré que le positionnement du lit catalytique avait un gros impact sur la performance de chauffage du réacteur. Il est préférable d'orienter les fibres parallèlement à la direction de l'écoulement du gaz. De cette façon, l'ensemble des fibres forme un fil conducteur direct et plus uniforme entre les électrodes. Le diamètre moyen, la nature, le repliement et la compaction des fibres ont un impact sur la puissance Joule dissipée en fonction de l'ampérage. Cela sera commenté en détail dans les sections 4.1, 4.3 et 4.6.



**Figure 3.1 : a) Représentation du réacteur #1 conçu par [12] pour le reformage à sec du méthane sous courant électrique**  
**b) Intérieur du réacteur #1 : placement du cylindre réfractaire entouré d'une laine de céramique dans lequel s'insère une**  
**des plaquettes électrodes servant aussi de diffuseur au gaz d'alimentation.**

### **3.2 Reformeur Thermique-électrique (#2) : combinaison de deux sources de chaleur**

La deuxième phase du projet vise à comparer deux sources de chaleur distincte; soit une source de chaleur externe conventionnelle (un four) et une source de chaleur ciblée (catalyseur chauffé par effet Joule). Pour ce faire, comme le premier réacteur pouvait uniquement être chauffé par effet Joule (premier concept créé par Hydro-Québec), un deuxième réacteur a été conçu sur mesure afin de combiner les deux sources de chaleur. Ce réacteur est composé d'un tube de quartz (diamètre interne de 5,3 cm) dont les extrémités sont scellées grâce à des brides en aluminium conçues sur mesure. Ces brides en aluminium permettent l'insertion étanche d'électrodes mobiles en acier carbone permettant un contact électrique avec le catalyseur métallique qui est inséré au centre du réacteur. L'aluminium favorise la dissipation de la chaleur et assure la résistance des joints d'étanchéité avec les électrodes. Comme dans le cas du reformeur #1, les électrodes du reformeur #2 sont reliées au redresseur de courant. Le réacteur de quartz est positionné verticalement au centre d'un four tubulaire. Le four tubulaire est composé de 3 sections chauffées, soit une section centrale de 30 cm et deux sections de 15 cm aux extrémités. La température de ces trois sections peut être contrôlée séparément à partir de thermocouples positionnés entre les parois du four et le tube de quartz. Pour l'ensemble des expérimentations présentées dans ce mémoire, le lit catalytique est positionné au centre du four et les sections du four sont toutes chauffées à la même température.

Dans ce réacteur le gaz d'alimentation est injecté au bas du réacteur et ressort dans la partie supérieure au niveau de la bride. Le gaz circule alors dans le tube de quartz et est préchauffé avant d'entrer en contact avec le lit catalytique. Au centre du réacteur, le catalyseur est compressé entre deux plaquettes fixées sur les électrodes du réacteur. La perforation des plaquettes permet la diffusion plus uniforme du gaz dans le lit catalytique. En cours d'opération, s'il y a lieu, le déplacement axial des électrodes peut être mesuré. Pour le contrôle de la température à l'intérieur du réacteur, trois thermocouples ont été utilisés. L'un est situé à l'intérieur du tube de l'électrode supérieure près du point de contact avec le catalyseur. Ce dernier est utilisé comme point de contrôle afin de mesurer la température du lit d'acier. Les deux autres sont positionnés dans le tube de quartz en amont et en aval du catalyseur.



Figure 3.2 : Réacteur #2, combinaison des sources thermiques-électriques.

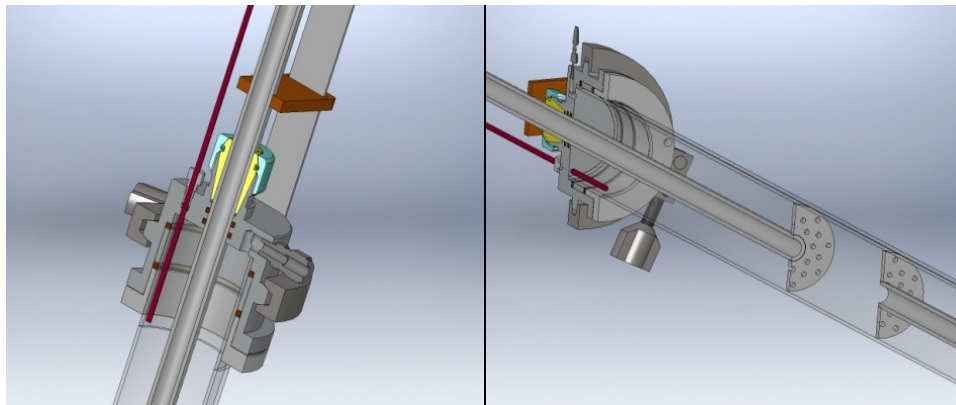
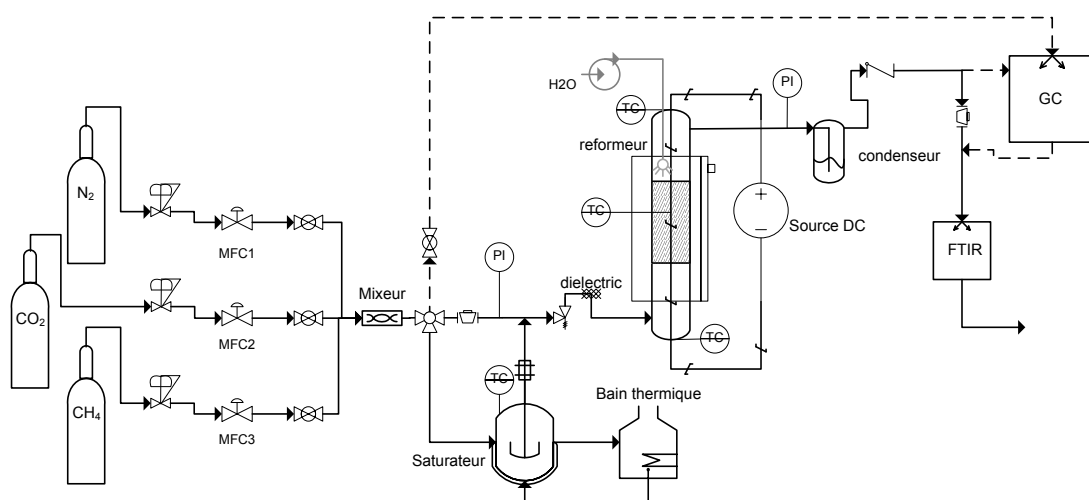


Figure 3.3 : Positionnement et assemblage des électrodes dans le reformeur #2

### 3.3 Disposition des équipements et opération

La figure 3.4 montre la disposition des équipements qui composent le banc d'essai de reformage sous courant électrique. Le reformeur sélectionné peut être alimenté simultanément en azote, dioxyde de carbone, méthane et eau. Les débits d'alimentation de l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane sont ajustés par des contrôleurs de débit massique (thermique) SLA-5850 de *Brooks Instrument* tous calibrés pour leur gaz respectif. Les gaz alimentés passent ensuite au travers d'un mélangeur statique avant d'être dirigés vers le reformeur. Avant son entrée dans le reformeur, le gaz d'alimentation peut être saturé en eau au besoin. Le pourcentage de saturation en eau du gaz est contrôlé par un bulleur (saturateur) dont la température est contrôlée par un bain thermostaté. Le gaz sec entre en équilibre avec la vapeur d'eau lors de son passage dans l'eau tempérée du bulleur. La canalisation à la sortie du bulleur vers le reformeur est chauffée.

Dans le cas du reformeur #2 uniquement, une pompe péristaltique supplémentaire a été installée afin d'injecter de l'eau dans la partie supérieure du réacteur de quartz en aval du lit catalytique. Tous les thermocouples, les contrôleurs de débit massique-thermiques ainsi que la majorité des valves du banc d'essai ont été reliés à une interface d'automatisation et d'acquisition programmable *Labview*. Le redresseur de courant et les appareils analytiques sont contrôlés indépendamment de l'interface *Labview*. Trois panneaux de contrôle ont été assemblés pour l'opération des équipements. Un panneau permet de contrôler la température du four du réacteur #2, un autre permet uniquement la mise en marche et le contrôle du redresseur de courant DC alors qu'un dernier contient les contrôleurs de débits et modules d'acquisition de données (*NI-cDAQ*). Ce dernier panneau de contrôle est relié à un ordinateur permettant de contrôler le banc d'essai et suivre l'acquisition des données à distance. En cas de défaillance, tout le montage peut être opéré manuellement.



**Figure 3.4 : Disposition des équipements du banc de reformage à sec sous courant électrique**

À la sortie du réacteur, les condensables (majoritairement de l'eau) sont retenus par un bulleur d'eau froide. Des manomètres ont été installés à l'entrée et à la sortie du reformeur afin de vérifier en cours d'opération la pression différentielle (généralement inférieure à 2 psig). À la sortie du condenseur, la composition du gaz reformé peut être analysée à la fois par un FTIR et un GC. Ces deux appareils permettent un suivi précis semi-continu de l'évolution de la réaction en fonction du temps et des conditions d'opération.



Lors de l'opération des reformeurs, pour l'ensemble des essais expérimentaux, ces derniers sont préchauffés sous un débit d'azote. Les débits d'alimentation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  sont ensuite réglés puis dirigés vers le reformeur une fois la température d'opération désirée atteinte. Le temps d'opération du reformeur est compté à partir du moment de l'injection des réactifs. Une fois l'opération terminée, le reformeur est refroidi sous un faible débit d'azote jusqu'à l'atteinte d'une température minimale 300 °C avant de procéder à l'arrêt complet du banc d'essai. Le préchauffage et le refroidissement sous azote du catalyseur sont essentiels afin de ne pas trop altérer son état d'oxydation entre différents cycles d'opération. Dans le cas du reformeur #2, le four est préchauffé graduellement jusqu'à l'atteinte du point de consigne généralement entre 800 °C et 950 °C dépendamment des conditions désirées. Si un chauffage Joule est désiré, le courant électrique passé au travers du catalyseur est réglé quelques minutes seulement avant l'injection des réactifs. Lors de l'opération, les températures des sections du four sont fixées. Le courant électrique est réglé selon une température cible à la sortie du lit catalytique ou selon une puissance Joule cible. Le positionnement des électrodes est toujours ajusté afin d'assurer un bon contact électrique avec le catalyseur. Selon les différents essais expérimentaux réalisés, les spécifications d'opération sont mentionnées ultérieurement au fil de la présentation des résultats et de la discussion. Les réacteurs ont généralement été opérés de 850°C-1000°C pour des puissances Joule allant de 150 à 600 W. La température minimale d'opération a été sélectionnée en fonction de l'atteinte d'un seuil de conversion du  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 5%. Les températures et puissances maximales sont limitées par les limites opérationnelles du matériel d'expérimentation. De plus, une trop grande puissance Joule peut mener ultimement à la fusion du catalyseur ou endommager sérieusement les électrodes. Au niveau des gaz d'alimentation, la plage du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 0.8-1.25 a été sélectionnée en fonction d'essais préliminaires afin de préserver la structure catalytique (résultats discutés ultérieurement) et de pouvoir atteindre un régime d'opération stable (au plus  $\pm 1 \text{ \% / h}$  de variation sur la conversion du  $\text{CH}_4$ )

### **3.4 Techniques de caractérisation des lits catalytiques**

La diffraction des rayons X est utilisée afin d'évaluer les phases cristallines présentes dans les catalyseurs avant et après réaction. Le diffractomètre utilisé est un Panalytical X'pert Pro utilisant une radiation  $\text{Cu-K}\alpha$  (0.15406 nm). Tous les échantillons ont été analysés de 25° à

110° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.060° un temps par pas de 3 s. Les fibres de laine d'acier sont préalablement taillées au ciseau, broyées et analysées dans un porte-échantillon rotatif. La granulométrie de chacun des échantillons peut varier beaucoup et la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée à des fins qualitatives seulement. Plusieurs lits catalytiques ont été analysés en deux parties, soit à l'entrée et à la sortie des gaz du lit catalytique. Des couches de 1-1.5 cm de longueur dans le sens axial du catalyseur sont prélevées à l'entrée et à la sortie du lit. Cela correspond à environ 25% de la masse catalytique. En d'autres termes, les échantillons sont prélevés à l'entrée et à la sortie du gaz. Les patrons de diffractions entre ces deux sections sont comparés. Tous les patrons de diffraction ont été indexés à l'aide du logiciel JADE et des fiches PDF (*Powder Diffraction Files*) de la banque de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

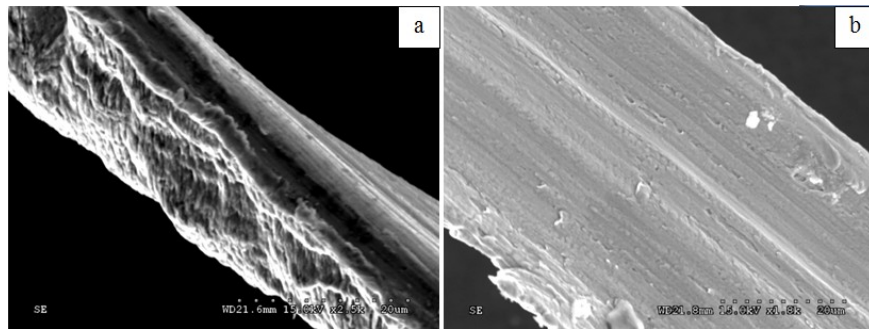
La majorité des observations morphologiques des fibres métalliques ont été faites avec un microscope électronique à balayage à pression variable (VPSEM) Hitachi S-3000 N en mode électrons secondaires. Les analyses élémentaires par EDXS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ont été réalisées avec un second microscope électronique à balayage de type FEG (*field emission gun*) Hitachi S-4700.

### 3.5 Spécifications des catalyseurs étudiés

La laine d'acier *Bulldog*® a été sélectionnée comme matériel catalytique pour la grande majorité des essais expérimentaux rapportés dans ce mémoire. Il s'agit d'une laine d'acier peu coûteuse communément disponible dans les magasins à grande surface. La laine d'acier sélectionnée est un acier carbone composé essentiellement de fer (98.5 %) ainsi que d'autres impuretés traces [12]. Une analyse réalisée avec un *LECO CS230SH* rapporte un pourcentage moyen de C de 0.36 % et de 0,03 % en S pour la laine *Bulldog*®. Cependant, il est fort possible qu'il y ait de légères variations dans la composition de ce même produit entre différents échantillons. Des éléments traces retrouvés à la surface de la laine *Bulldog*® ont été identifiés par XPS et EDXS, c'est-à-dire du Ca, Si, Mn, Cu (annexe A). La laine d'acier *Bulldog* est un acier ferritique (Fe- $\alpha$ ). Bien qu'une mince couche d'oxyde (majoritairement FeO) soit détectée initialement par XPS à la surface des fibres avant réaction, seuls les pics de Fe ressortent sur les

patrons de diffraction initiaux. Les principaux pics de Fe- $\alpha$  sont identifiés autour de 45°, 65°, 82° et 100° (2 $\theta$ ).

La morphologie de la laine d'acier s'explique par le procédé de rasage typiquement utilisé dans l'industrie lors de la fabrication [49]. Typiquement, une surface lisse est opposée à une surface rugueuse. Les grades *Bulldog* No.0 (*coarse*) et No.1 (*médium*) ont principalement été utilisés dans ce travail de recherche. La taille moyenne des brins d'acier correspondante à ces grades a été confirmée à partir de plusieurs images prises par MEB. Les fibres de grade *médium* ont un diamètre de 50-60  $\mu\text{m}$  alors que les fibres *coarse* ont un diamètre de 110-200  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.5 : Structure initiale de la laine d'acier Bulldog® a) Vue latérale d'un brin simple de laine d'acier de grade No.0. b) Surface typique lisse observée d'un brin simple de laine d'acier.**

Au niveau de sa surface spécifique, la laine d'acier est un catalyseur 2D, c'est-à-dire qu'elle possède une surface *interne* négligeable. Des analyses BET sur des brins d'acier de 50  $\mu\text{m}$  ont été réalisées (annexe A). La surface spécifique de la laine d'acier est approximée à 0.9-1.7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Il s'agit d'une surface spécifique relativement faible en comparaison avec d'autres catalyseurs typiquement utilisés dans les procédés de reformage qui ont des surfaces spécifiques généralement supérieures à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tel que mentionné, la configuration des fibres d'acier dans le reformeur peut avoir un impact. Pour l'ensemble des expériences présentées avec le reformeur #1, un lit catalytique d'une longueur initiale de 7 cm a été utilisé. Dans la section suivante (4.4), une comparaison est faite entre une orientation parallèle et une perpendiculaire des fibres par rapport à la direction de l'écoulement du gaz dans le reformeur. Dans le cas perpendiculaire plusieurs disques, tranches de laine d'acier sont superposées dans la cavité du reformeur jusqu'à l'atteinte de la masse

désirée. La distance entre les électrodes est ensuite ajustée. Dans le cas parallèle, les fibres de laine d'acier sont coupées sur une longueur de 7 cm, superposées en couches et ensuite enroulées dans la cavité du reformeur. En ce qui concerne le reformeur #2, les fibres sont taillées à 10 cm pour les expériences à 32 g, 13 cm pour 40 g et 26 cm pour 80 g. Les fibres d'acier sont orientées parallèlement pour l'ensemble des expériences dans le reformeur #2.

Certains essais expérimentaux ont aussi été réalisés avec de la laine d'acier inoxydable 316 L *Lustersheen®*. La surface d'acier inoxydable 316L est principalement composée de 67 % de Fe, 18 % de Cr, 10 % de Ni ainsi que d'autres éléments traces (approximation par EDXS, annexe A). Un grade 50 µm de ce produit a été sélectionné afin de pouvoir comparer les résultats avec la laine d'acier carbone à surface équivalente près. La taille des fibres a été vérifiée par MEB. Des brins de 50-70 µm ont été observés. La morphologie des fibres d'acier inoxydable est très similaire au produit *Bulldog*.



Figure 3.6 : Fibre d'acier (*Lustersheen®*) en acier inoxydable 316L

### 3.6 Appareils analytiques

Les gaz entrant et sortant du reformeur sont analysés par le GC (Bruker-456). Ce chromatographe en phase gazeuse permet une analyse semi-continue de la composition des gaz lors de l'opération du reformeur, soit un échantillonnage toutes les 5 minutes (750 µL) selon la méthode qui a été développée. En cours d'opération du reformeur, le gaz circule continuellement dans la ligne d'échantillonnage afin d'éviter la formation de zone *morte*. Une valve d'injection rotative (16 ports) permet de prélever les échantillons. Le GC possède deux détecteurs TCD ainsi qu'un détecteur FID. L'appareil est calibré pour l'analyse de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO (*Front TCD*)

et CO<sub>2</sub>, éthylène, éthane, acétylène (*Middle TCD*) ainsi que d'autres composés traces organiques formés lors de la réaction (FID). Le canal FID est calibré pour l'analyse de composés C2 à C12. De plus, la séparation de l'éthane et de l'éthylène n'est pas possible. Le signal des deux composés est confondu. Les courbes de calibration pour l'ensemble de ces composés ont été placées en annexe B. Le tableau 3.1 contient les caractéristiques du GC utilisé.

**Tableau 3.1 : Caractéristique du GC-TCD-FID utilisé pour l'analyse des gaz**

Marque	Bruker SCION
Modèle	456-GC, Custom Natural Gas Analyzer
<b>Détecteurs</b>	
<b>TCD (<i>front</i>)</b>	<b>Colonnes</b>
1.	Molsieve 13X, 80/100 mesh, 1.5 m x 1/8" IS
2.	Hayesep N, 80/100 mesh, 0.5 m x 1/8" IS
<b>TCD (<i>middle</i>)</b>	
3.	Hayesep N, 80/100 mesh, 0.5 m x 1/8" IS
4.	Hayesep N, 80/100 mesh, 0.5 m x 1/8" IS
<b>FID (<i>rear</i>)</b>	
5.	BR-1, 10 m x 0.15mm, 2 µm

Les gaz sortant du reformeur peuvent aussi être analysés par un spectrophotomètre infrarouge à transformées de Fourier (FTIR) avant d'être dirigés vers la ventilation. Un FTIR *Varian 640-IR* a été utilisé. Ce FTIR est muni d'une cellule chauffée (Pike Technologies) empêchant toute vapeur d'eau résiduelle de condenser et d'endommager les fenêtres du module spectroscopique. Le FTIR permet de suivre les proportions du CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et CO avec une meilleure résolution temporelle en mode cinétique. Pour l'ensemble des expérimentations, une analyse toutes les 24.6 secondes était réalisée avec le FTIR. Ce dernier a été utilisé principalement comme outil pratique afin de suivre tous les événements en cours d'expérimentation, mais aussi pour corréler et valider au besoin les résultats du GC. Il est à noter que les résultats du GC seulement ont été utilisés pour tous les calculs de conversion du présent projet. Pour certaines plages de concentration, une superposition des pics du CO<sub>2</sub> et du CO augmente le % d'erreur par rapport au calcul de l'aire sous la courbe. Il est à noter que les proportions de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> ne peuvent être analysées par FTIR. Une courbe de calibration pour le FTIR est retrouvée en annexe B.

### 3.7 Principaux calculs et bilans

La quantification par le GC TCD-FID permet de tracer les profils semi-continus des conversions du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  en fonction du temps. Les bilans atomiques sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ainsi que les sélectivités pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont aussi déduites. Pour l'ensemble des mesures par GC, le volume de gaz total à la sortie du réacteur est calculé à partir de l'atténuation du pourcentage de  $\text{N}_2$  entre l'entrée et la sortie du réacteur. Généralement, 4.8 % (vol.) d'azote a été injecté dans le gaz d'alimentation. Il est assumé que l'échantillonnage des gaz à l'entrée et à la sortie est effectué à température et pression standard.

$$\frac{\text{Volume in}}{\text{Volume out}} \approx \frac{\text{moles total in}}{\text{moles total out}} \approx \frac{\%N_2 \text{ out.}}{\%N_2 \text{ in.}} \quad (\text{eq. 24})$$

Les conversions du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  ont été définies de la façon suivante.

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{moles de CH}_4 \text{ converties}}{\text{moles de CH}_4 \text{ entrantes}} = \left( \frac{\%CH_4 \text{ in.} - \%CH_4 \text{ out.} \left( \frac{\%N_2 \text{ in.}}{\%N_2 \text{ out.}} \right)}{\%CH_4 \text{ in.}} \right) \quad (\text{eq. 25})$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ converties}}{\text{moles de CO}_2 \text{ entrantes}} = \left( \frac{\%CO_2 \text{ in.} - \%CO_2 \text{ out.} \left( \frac{\%N_2 \text{ in.}}{\%N_2 \text{ out.}} \right)}{\%CO_2 \text{ in.}} \right) \quad (\text{eq. 26})$$

La sélectivité pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone a été calculée uniquement par rapport à la réaction de reformage à sec. Le facteur 2 au dénominateur de la sélectivité pour l'hydrogène ( $\text{S}_{\text{H}_2}$ ) représente les 2 moles de  $\text{H}_2$  produites par mole de  $\text{CH}_4$  convertie lors du reformage à sec.

$$S_{\text{H}_2} = \frac{\text{moles d'H}_2 \text{ produites}}{2 * \text{moles de CH}_4 \text{ converties}} = \frac{\%H_2 \text{ out.} * \text{Vol out.}}{2 * \%CH_4 \text{ in.} * \text{Vol in.} * X_{\text{CH}_4}} \quad (\text{eq. 27})$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{\text{moles de CO produites}}{\text{moles de CH}_4 \text{ converties} + \text{moles de CO}_2 \text{ converties}} = \frac{\%CO \text{ out.} * \text{Vol out.}}{\text{Vol in.} * (\%CH_4 \text{ in.} * X_{\text{CH}_4} + \%CO_2 \text{ in.} * X_{\text{CO}_2})} \quad (\text{eq. 28})$$

Les bilans atomiques sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont aussi tirés des échantillonnages GC à l'entrée et à la sortie du reformeur. Seules les proportions analysées de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  sont compilées dans le bilan atomique. Les autres composés organiques traces sont négligés. Par exemple, l'éthane, l'éthylène ou l'acétylène représentant généralement une concentration totale inférieure à 0.2 %.

Pour l'ensemble des expériences, un bilan d'énergie adiabatique est réalisé afin d'évaluer sur une base théorique l'énergie requise par la réaction à la température d'opération du système. Ce bilan d'énergie permet d'évaluer la contribution énergétique à la réaction des différentes sources thermique du reformeur. Les composés organiques traces ne sont pas compilés dans le bilan d'énergie adiabatique.

Le chemin hypothétique thermodynamique utilisé pour le calcul des chaleurs de réaction consiste à déterminer en premier lieu la chaleur de réaction des composés réagis à 298 K à partir des enthalpies de formation. Par la suite, l'énergie nécessaire à chauffer les produits formés de 298 K à la température d'opération du reformeur est calculée à partir des chaleurs spécifiques (fonction de T°) [50]. T représente la température en K d'opération, To la température ambiante et Ti la température de préchauffage des réactifs s'il y a lieu.

$$\Delta H_{rxn\ 298} = \sum n_i (\Delta H_{f298\ i}) \quad (\text{eq. 29})$$

$$n_{produit} > 0 \text{ et } n_{reactif} < 0$$

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn\ 298} + \sum n p i \int_{T_o}^T C p_i(T) dT \quad (\text{eq. 30})$$

La chaleur sensible fournie aux réactifs non consommés ( $n_{i_r}$ ) par la réaction est intégrée de la façon suivante. Les paramètres A, B, C, D et E sont propres à chaque composé pour le calcul de la chaleur spécifique.

$$\Delta H_o = \sum n i_r \int_{T_o \text{ ou } T_i}^T C p_i(T) dT = R \sum n i_r \left[ A_i T + \frac{B_i T^2}{2} + \frac{C_i T^3}{3} - \frac{D_i}{T} + \frac{E_i T^4}{4} \right]_{T_i \text{ ou } T_o}^T \quad (\text{eq. 31})$$

Un terme supplémentaire est ajouté au bilan d'énergie s'il y a préchauffe initiale des réactifs.

$$Qp = \sum n i o \int_{T_o}^{T_i} C p_i(T) dT \quad (\text{eq. 32})$$

La chaleur adiabatique totale Qt consommée par le reformeur correspond à la sommation de la chaleur de réaction et de la chaleur sensible par le système moins la chaleur de préchauffe.

$$Qt + Qp = \Delta H_{rxn} + \Delta H_o \quad (\text{eq. 33})$$

## 4 Résultats et discussions

### 4.1 Réacteur #1 : Particularités liées à l'opération

Le reformeur #1, décrit précédemment dans la section 3, a été utilisé dans la première phase du projet de reformage sous courant électrique. Ce reformeur a été réassemblé et opéré de sorte à confirmer son potentiel de reformage initialement rapporté par Labrecque et coll.

Les essais rapportés dans les figures 4.1 et 4.2 ont été fait avec des débits volumiques à l'entrée de 1 L/min à ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  1 : 1. Cette condition est aussi utilisée dans les sections ultérieures qui font état des performances de conversion du reformeur #2. Les résultats mettent en perspective certaines particularités opérationnelles observées lors de l'opération de ce premier reformeur. D'une part, le positionnement du catalyseur entre les électrodes du reformeur joue un rôle primordial lors des essais de reformage. La figure 4.1 permet de comparer un positionnement parallèle et un positionnement perpendiculaire des fibres d'acier par rapport à la direction de l'écoulement du gaz dans le reformeur.

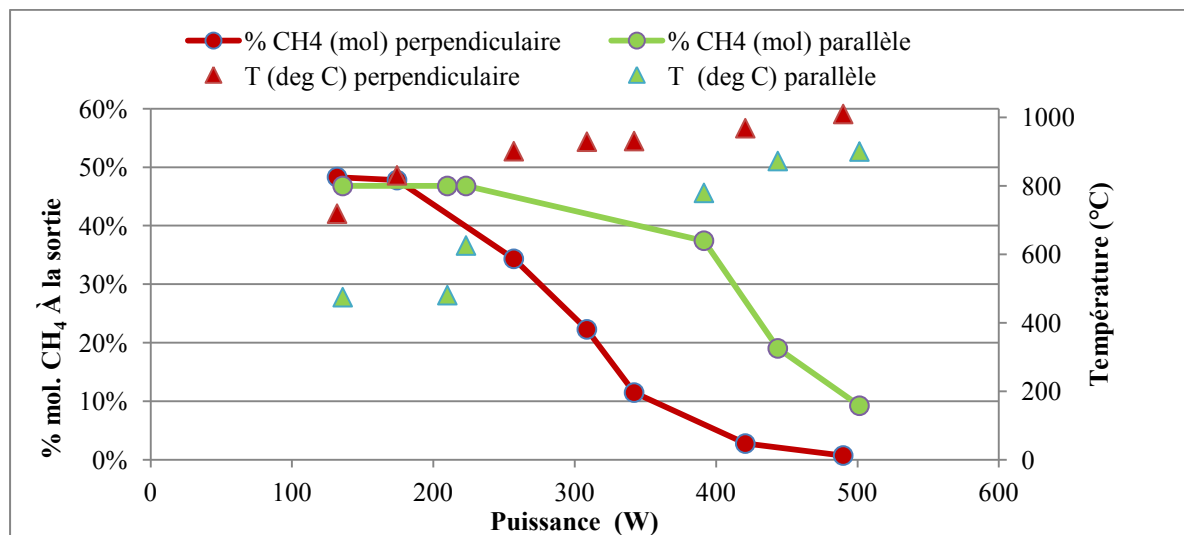


Figure 4.1 : % molaires du  $\text{CH}_4$  à la sortie du reformeur #1 sous courant électrique en fonction de la température d'opération pour des débits d'alimentation du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  de 500 ml/min (débit total 1L/min, GHSV : 1875 SL/h/kg, 32 g de laine d'acier 100 $\mu\text{m}$ . Comparaison entre un positionnement perpendiculaire et parallèle des fibres d'acier par rapport à la direction de l'écoulement du gaz.

Au niveau opérationnel, un positionnement perpendiculaire des fibres d'acier est beaucoup plus instable qu'un positionnement parallèle des fibres d'acier. Cette instabilité se



traduit par des fluctuations au niveau du voltage et s'accompagne de pertes de contact électrique successives. Un enroulement perpendiculaire résulte en une propagation du courant électrique beaucoup plus aléatoire au sein du réacteur, ce qui a pour effet d'affecter l'opération.

La figure 4.1 montre que pour une conversion similaire du  $\text{CH}_4$ , une puissance électrique supérieure est requise pour un enroulement parallèle des fibres d'acier. Toutefois, les températures d'opération observées à la sortie du reformeur sont inférieures dans le cas d'un enroulement des fibres parallèle à conversion similaire bien que la puissance soit supérieure. Cela peut s'expliquer par des variations importantes au niveau de la formation des points chauds. Il peut être supposé que les points chauds formés lorsque les fibres sont perpendiculaires sont beaucoup plus intenses. Ces zones de haute température peuvent se former aux points de juxtaposition des fibres perpendiculaires par rapport à la direction principale du courant électrique DC. Les contacts aléatoires entre les fibres perpendiculaires forment alors des jonctions conductrices entre les électrodes. D'autre part, une orientation des fibres parallèles forme un fil conducteur plus direct entre les électrodes et permet une dissipation thermique plus uniforme. De plus, la performance de conversion s'améliore rapidement en fonction de la température lorsque cette dernière avoisine  $900^\circ\text{C}$ .

D'autre part, un gradient de température a été mesuré sur l'axe du reformeur. La figure 4.2 illustre la différence de température qui est mesurée entre deux thermocouples différents. L'un est inséré au cœur du catalyseur (au centre du réacteur, isolé par un manchon en céramique) et un au niveau de l'électrode en sortie du réacteur, soit à environ 5 mm du point de contact de l'électrode avec le catalyseur. Il a été observé que le thermocouple utilisé en sortie du catalyseur offrait une meilleure base de comparaison entre les expériences et c'est pourquoi les résultats de conversion du  $\text{CH}_4$  de ce projet sont traités en fonction de la température de sortie du réacteur. En effet, une distribution thermique hétérogène au sein du catalyseur n'est pas bien représentée par la lecture d'un seul point de température. D'ordre général, la différence de température mesurée dans le réacteur est de l'ordre de  $150^\circ\text{C}$ . Cette observation résulte d'un fort gradient thermique entre la surface du catalyseur et l'espace immédiat dans le réacteur. La température au cœur du réacteur est supérieure à  $1000^\circ\text{C}$  lorsque des % mole du  $\text{CH}_4$  inférieurs à 10% sont atteints à la sortie.

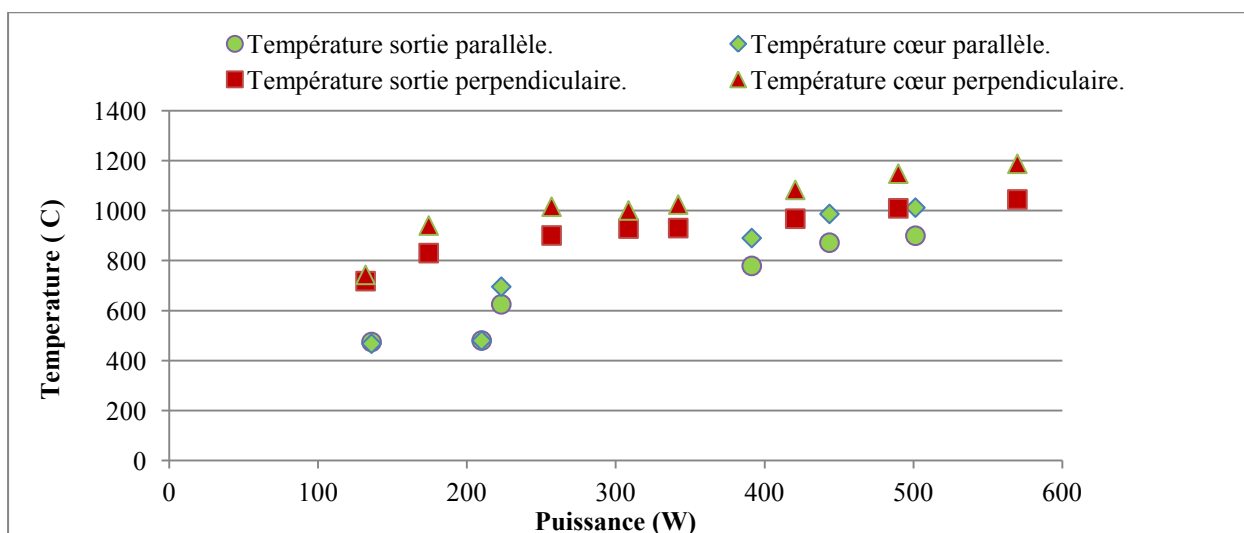


Figure 4.2 : Différence de température mesurée entre la sortie et le cœur du reformeur pour un enroulement des fibres perpendiculaire et parallèle (orientation des fibres par rapport à la direction du gaz).

En conservant une orientation parallèle des fibres d'acier par rapport à l'écoulement du gaz et de l'électricité, d'autres essais expérimentaux sur le premier réacteur ont été menés à plus faible débit d'alimentation et grande puissance électrique appliquée afin de maintenir une performance de conversion du  $\text{CH}_4$  de 90%. Des débits d'alimentation inférieurs de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  de 200/200/10 ml/min sont utilisés pour une température d'opération de 925°C. Sous ces conditions un ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 0.95 est obtenu.

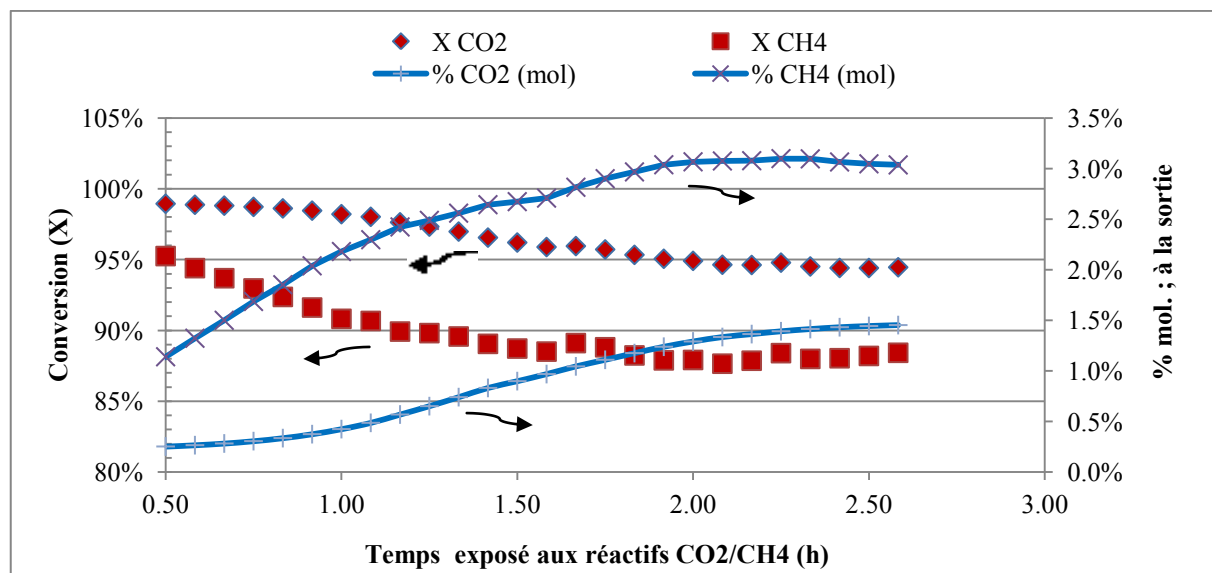


Figure 4.3 : Stabilisation du taux de conversion due à l'endothermicité de la réaction en fonction du temps après injection du  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  (200/200/10 ml/min) pour un reformeur préchauffée initialement sous  $\text{N}_2$ , 540 W. à 925°C.

Dans un reformeur uniquement chauffé par effet Joule, la puissance, la température du reformeur et le taux de conversion des réactifs sont directement corrélés. Les figures 4.3 et 4.4 illustrent le phénomène de stabilisation des conditions d’opération du reformeur #1 lorsque les réactifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) sont injectés après préchauffage sous atmosphère d’azote. Avant l’injection des réactifs, le reformeur a été préchauffé sous une valeur d’ampérage constante de 200 ampères jusqu’à l’atteinte de  $1030^\circ\text{C}$ . La forte endothermicité de la réaction provoque une baisse de température globale ( $1030^\circ\text{C}$ - $925^\circ\text{C}$ ) dans le réacteur et la résistivité du catalyseur est à la fois influencée par cette baisse de température. D’ordre général, la résistivité du fer varie selon  $R = R_0(1 + kT)$ , où  $R_0$  la résistivité du fer à  $0^\circ\text{C}$  (90 ohm-nm),  $T$  la température en  $^\circ\text{C}$  et  $k$  une constante ( $0.0045^\circ\text{C}^{-1}$ ) [51].

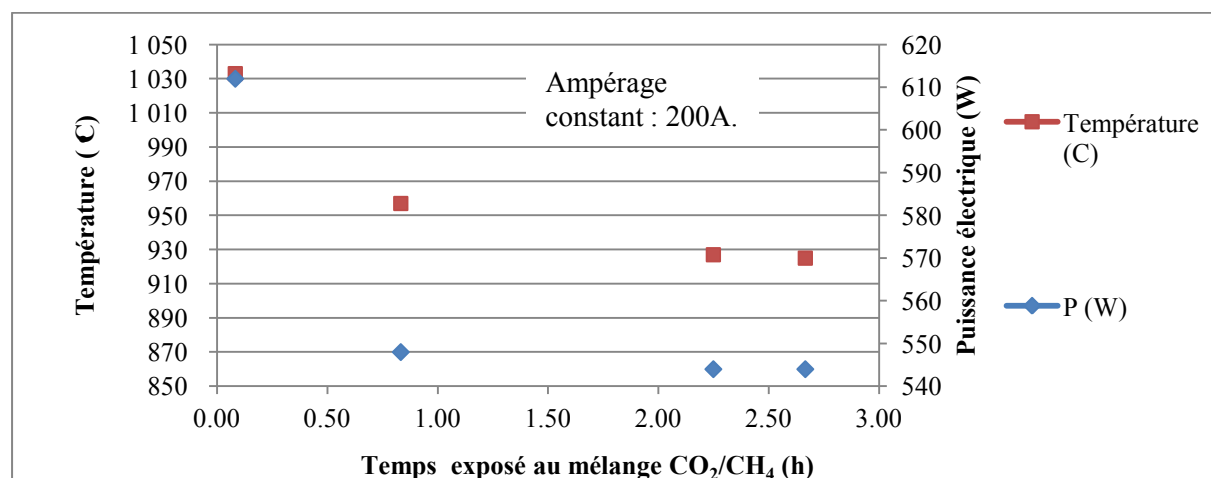


Figure 4.4 : Évolution de la température d’opération et de la puissance dissipée après injection des réactifs ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) pour un ampérage constant de 200A.

L’injection des réactifs après préchauffage du reformeur provoque à la fois une baisse de température du reformeur et une baisse de la puissance électrique bien que l’ampérage du système soit maintenue à 200 A. Ainsi, l’endothermicité de la réaction est nécessaire à stabiliser la dissipation thermique par effet Joule et du même coup, l’opération du réacteur.

Ces premiers résultats font état des résultats préliminaires obtenus avec le reformeur #1. Cependant, la majorité des essais supplémentaires réalisés avec ce reformeur ont visé la caractérisation de l’effet des conditions d’opération sur le catalyseur afin de déterminer le potentiel d’utilisation d’une laine d’acier au niveau industriel. Bien que le système de reformage

sous courant électrique présente une bonne performance de conversion du  $\text{CH}_4$ , il importe de déterminer s'il est possible de préserver la structure de la laine d'acier pour une opération prolongée.

## **4.2 Interaction du $\text{CO}_2$ et du $\text{CH}_4$ avec la laine d'acier carbone**

L'objectif de la caractérisation est de mieux décrire les interactions gaz-solide pour un tel système de reformage et quelles sont les conditions propices à la désactivation du catalyseur. Les études paramétriques permettent de mieux définir les limites opérationnelles entourant un reformeur utilisant une simple laine d'acier comme catalyseur. Ces limites opérationnelles doivent être considérées afin de développer une unité robuste pouvant être opérée sur une durée prolongée (typiquement 200 h). Le système doit aussi être simple à opérer et offrir une performance de conversion supérieure à 90%, voir près de 100%. Une bonne performance de conversion permet de diminuer le taux de recycle vers l'unité (s'il y a lieu) et par conséquent le dimensionnement des équipements de séparation en aval du reformeur.

### **4.2.1 Conversion $\text{CO}_2$ seul en présence de fer**

Une première limite opérationnelle majeure du reformeur sous courant électrique peut être décrite par une expérience visant la conversion du  $\text{CO}_2$  seul en présence du fer. Un débit de  $\text{CO}_2$  de 1000 ml/min est injecté au travers du lit de fer chauffé à une température à la sortie allant de 870°C-920°C. Ces conditions ont mené à l'arrêt forcé du reformeur après 105 minutes d'opération seulement. Cet arrêt forcé se traduit par une perte complète du contact électrique entre le lit de fer et les électrodes du reformeur. Le passage du  $\text{CO}_2$  à haute température a eu pour effet d'oxyder rapidement le lit de fer menant à une modification majeure de l'intégrité de sa structure initiale. Après oxydation, le lit de fer devient très fragile (cassant) et n'offre pas une résistance mécanique suffisante permettant un bon contact avec les électrodes.

L'évolution de l'oxydation du lit en cours d'opération se traduit aussi par une augmentation progressive de la résistance électrique mesurée. Pour une valeur d'ampérage fixe, l'augmentation de la résistance résulte en une augmentation du voltage mesuré. Il a été nécessaire en cours d'opération de diminuer l'ampérage de 170 A à 50 A afin d'éviter une montée en température au

cœur supérieure à 1200 °C. L'oxydation du lit de fer altère la propagation du courant électrique et induit probablement un cheminement préférentielle vers les brins d'acier les moins oxydés. Cette perturbation mène à la formation de points chauds très intenses distribués de façon hétérogène qui se traduisent par une grande différence de température mesurée entre le cœur du réacteur et la sortie (le thermocouple à la sortie n'est pas inséré directement dans le lit d'acier). L'oxydation par le CO<sub>2</sub> peut aussi être exothermique. Il est reconnu que le taux d'oxydation de FeO à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par le CO<sub>2</sub> est principalement fonction de la température (type Arrhenius) et des pressions partielles des réactifs (CO<sub>2</sub> et CO) [40]. Il est donc probable que les points chauds soient plus intenses dès le début de la réaction et mènent rapidement à la détérioration du lit d'acier.

La figure suivante illustre bien l'évolution des % molaires de CO<sub>2</sub> et de CO ainsi que la différence de température entre le cœur et la sortie du réacteur au cours de l'expérience. Les fluctuations brusques observées au niveau des températures d'opération résultent essentiellement de variations d'ampérage. Le CO<sub>2</sub> est injecté dans le réacteur lorsque la température au centre atteint 950 °C sous N<sub>2</sub>.

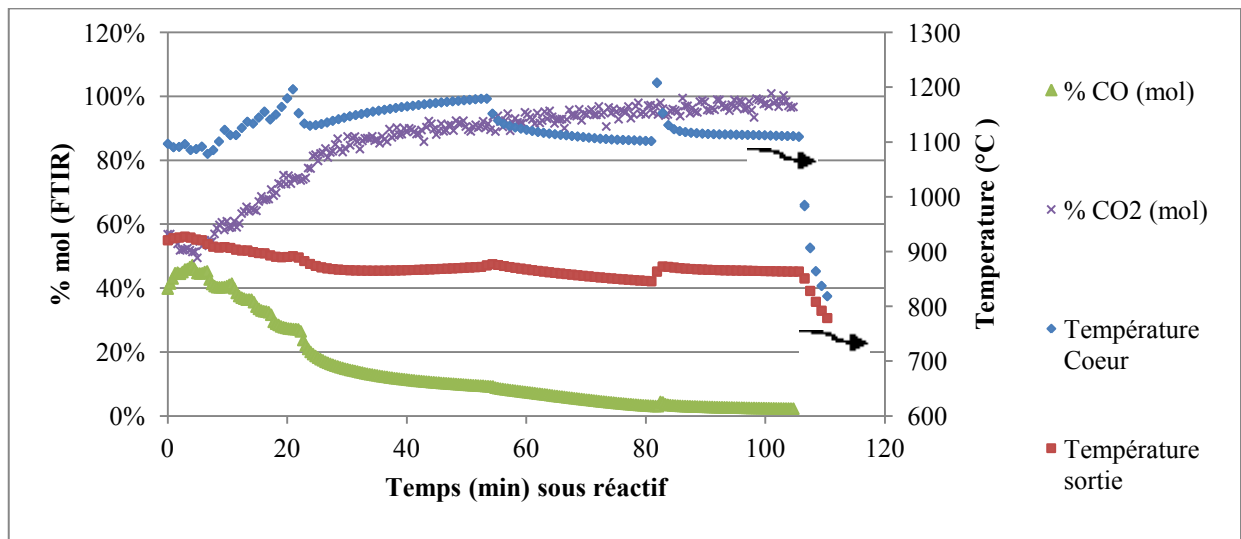


Figure 4.5 : Évolution du % mole CO<sub>2</sub>, % mole CO à la sortie du reformeur résultant d'une oxydation de la laine d'acier par le CO<sub>2</sub> (1000 ml/min CO<sub>2</sub>, 32 g de laine d'acier). Les températures d'opération en fonction du temps sont rapportées sur l'axe secondaire.

Les pourcentages molaires du CO<sub>2</sub> et CO suivis par FTIR sont en proportion 1 pour 1 ce qui permet de déduire que le CO<sub>2</sub> est essentiellement converti en CO. Lors de l'injection du CO<sub>2</sub>

dans le réacteur préchauffé, la conversion atteint initialement 50%. Cette conversion diminue rapidement en fonction du temps bien que le courant électrique soit modulé progressivement à la baisse. Le taux de conversion diminue rapidement à mesure que le lit catalytique est oxydé.

Le fer agit donc comme agent de réduction du  $\text{CO}_2$ . Il est connu que le  $\text{CO}_2$  puisse être réduit soit partiellement en CO ou encore totalement jusqu'à la déposition de carbone élémentaire à la surface du catalyseur. Dans notre cas, aucune formation de carbone n'a été observée sous ces conditions d'opération. À l'analyse du lit de fer après réaction par DRX, le fer est totalement converti en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

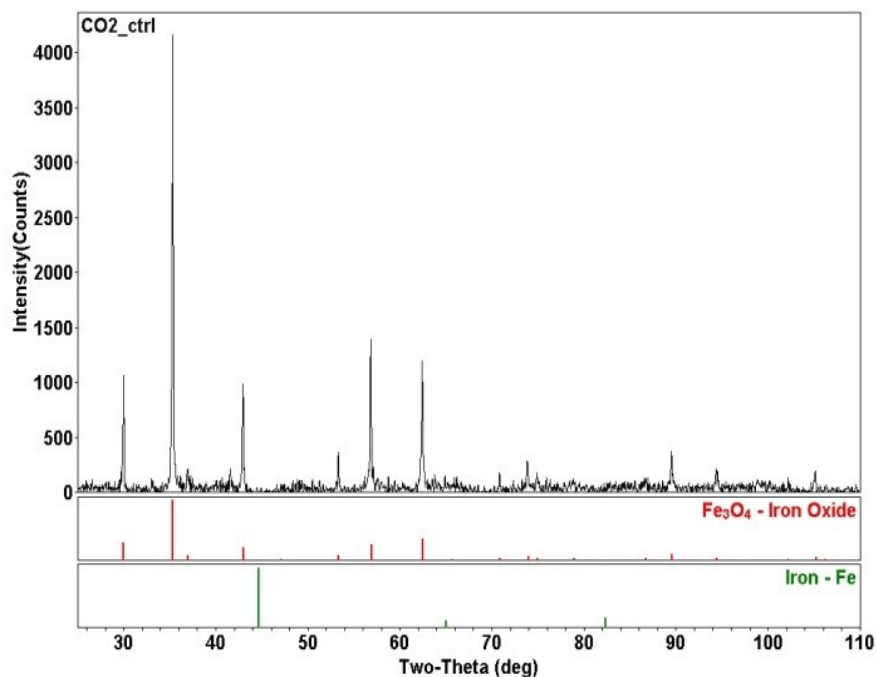


Figure 4.6 : Patron de DRX du lit de fer après oxydation complète du Fe en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par le  $\text{CO}_2$  injecté à  $900^\circ\text{C}$  et 1000 ml/min. Seule la magnétite est clairement identifiable sur la patron de DRX.

Les observations de cette dernière expérience concordent bien avec la thermodynamique. Il peut être démontré théoriquement par minimisation de l'énergie de Gibbs qu'en présence d'un large excès de  $\text{CO}_2$ , de l'ordre de 225% (système fermé) par rapport à la quantité de fer, la conversion complète du Fe en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est attendue. Au niveau thermodynamique, une température d'opération supérieure à  $700^\circ\text{C}$  résulte en une réduction partielle du  $\text{CO}_2$  avec 100% de sélectivité pour le CO peu importe si le catalyseur est oxydé de Fe à FeO ou de FeO à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [36]. Il faut aussi noter que sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , le fer ne peut passer à un état

d'oxydation supérieur à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . C'est-à-dire qu'il est normal que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne soit pas observé comme produit d'oxydation du fer par le  $\text{CO}_2$  [36, 39].

Le pouvoir d'oxydation du  $\text{CO}_2$  n'est donc pas négligeable et le reformeur ne peut être opéré de façon prolongée sous courant électrique en l'absence d'un agent réducteur. La présence de  $\text{CH}_4$  peut s'avérer essentielle à titre d'agent réducteur pour l'opération du reformeur. Dans ce cas, la conversion du méthane doit donc être favorisée afin de préserver la structure du lit de fer et éviter une altération problématique de la dissipation Joule. Tel que discuté précédemment dans la section 2, le  $\text{CH}_4$  doit avant tout se dissocier et être converti en syngaz afin d'exercer un pouvoir réducteur [42]. Cette dissociation s'effectue en présence de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  ou encore de l'oxyde de fer.

Le diagramme de Bauer-Glaessner permet de déduire que les profils de conversion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  de l'entrée à la sortie du lit catalytique pourraient vraisemblablement mener à une augmentation graduelle de l'état d'oxydation du lit de fer. Selon la thermodynamique, ce gradient est un passage progressif de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $\text{FeO}$  puis à  $\text{Fe}$  en fonction de la distance parcourue par le mélange  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  dans le lit de fer. Ainsi, il peut être posé qu'une conversion rapide du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  en syngaz en fonction de la position le long du tube soit propice à stabiliser davantage l'opération du reformeur.

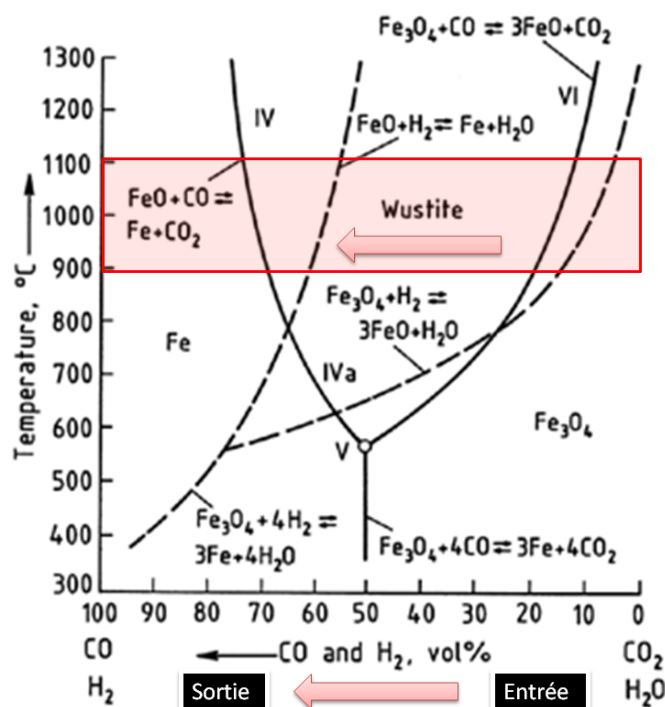


Figure 4.7 : Évolution de l'état d'oxydation du fer en fonction du % vol CO+H<sub>2</sub> de syngaz produit. Le rectangle réfère à la zone des conditions d'opération typiques observées dans le reformeur. Les flèches représentent la direction de l'écoulement allant de l'entrée vers la sortie du catalyseur, adapté de [39].

Cependant, il importe de tester les limites du reformeur en opérant ce dernier à grand débit d'alimentation tout en vérifiant l'impact d'une modification du ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et de la température d'opération sur le catalyseur. En cours d'opération, la cinétique du système peut mener à une déviation par rapport à la thermodynamique. À titre de référence, la thermodynamique représente une force motrice permettant d'estimer le comportement du système. Il est possible qu'un grand débit d'alimentation ait pour effet de réduire la conversion globale du CH<sub>4</sub> par rapport à celle du CO<sub>2</sub> et par conséquent de favoriser le taux d'oxydation du lit de fer. En fonction de la cinétique, un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> stœchiométrique pourrait plutôt avoir l'effet d'un excès en CO<sub>2</sub> par rapport à ce que dicte la thermodynamique [36]. Il est probable que cette considération nécessite la sélection d'un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> légèrement sous l'unité afin de minimiser la tendance du fer à être oxydé préférentiellement par le CO<sub>2</sub>. Le ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> est alors modifié de sorte à évaluer qualitativement l'impact de ce paramètre sur l'état d'oxydation du lit catalytique à faible valeur de conversion.



## 4.2.2 Caractérisation de l'effet du ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ et de la température d'opération sur le lit de fer à basse conversion

Le tableau 4.1 montre les conditions d'opération des expériences HT1 (*High Temperature 1*), HT2 (*High Temperature 2*) et LT3 (*Low Temperature 3*). Les expériences HT1 et HT2 sont toutes deux effectuées à condition d'opération similaire à l'exception de leur ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  respectif. Un excès en méthane est utilisé pour HT1 alors que HT2 est réalisé avec un excès en  $\text{CO}_2$ . L'expérience LT3 est réalisée à l'instar de HT1 sous un excès de  $\text{CH}_4$ , mais à température d'opération inférieure.

**Tableau 4.1 : Étude de caractérisation dans le reformeur #1 sur l'effet du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  et de la température d'opération à basse conversion. HT : Haute Température, LT : *Low Temperature*.**

	HT1	HT2	LT3
Ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	0.8	1.25	0.8
Température (°C)	930-950	935-945	790-860*
Courant (A)	195	195	170-120*
Débit total (ml/min, STD)	1800	1800	1800
Masse laine d'acier (g)	32	32	32
Temps total exposé aux réactifs $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (h)**	25	23	20
% mol in. $\text{CO}_2$	44	56	44
% mol in. $\text{CH}_4$	56	44	56
% mol out. $\text{CO}_2$	12± 2	21± 3	33± 5
% mol out. $\text{CH}_4$	28± 2	19± 3	47± 5

\*Les plus grandes variations de température et d'ampérage observées pour l'essai LT3 sont dues à une plus grande instabilité en cours d'opération du reformeur chauffé par effet Joule à faible taux de conversion. La valeur d'ampérage doit être ajustée alors que la chaleur de réaction (endothermique) n'est pas suffisamment élevée pour stabiliser le reformeur (effet sur la résistivité du catalyseur).

\*\* Avant injection des réactifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), le reformeur est préchauffé à la température d'opération sous  $\text{N}_2$  (300 ml/min) puis aussi refroidi sous  $\text{N}_2$  (1000 ml/min) à la fin de l'expérience jusqu'à 300°C. Un temps total de 20-25 heures d'opération est atteint de façon intermittente à raison d'une durée moyenne de 5h sous réactifs par journée d'opération.

Pour ces trois cas sous un débit total de 1800 ml/min (stp) à l'entrée du réacteur, les taux de conversion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  sont relativement faibles. Cependant, les % mole du  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  mesurés à la sortie du reformeur par FTIR ne correspondent pas à la stœchiométrie imposée par le ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  à l'entrée pour la réaction de reformage à sec seule. Dans tous les cas, la proportion de  $\text{CO}_2$  à la sortie est inférieure à ce qui est attendu, donc il y a présence de réactions secondaires, soit possiblement du RWGS et/ou de l'oxydation.

La figure suivante présente l'ensemble des patrons de diffraction correspondant aux catalyseurs après réaction de HT1, HT2 et LT3. Deux patrons de diffraction ont été obtenus pour chaque catalyseur afin de mieux comparer l'état d'oxydation entre l'entrée et la sortie du reformeur. Les sections de laine d'acier analysées par DRX correspondent à des couches de 1-1.5 cm de long d'un diamètre de 6 cm.

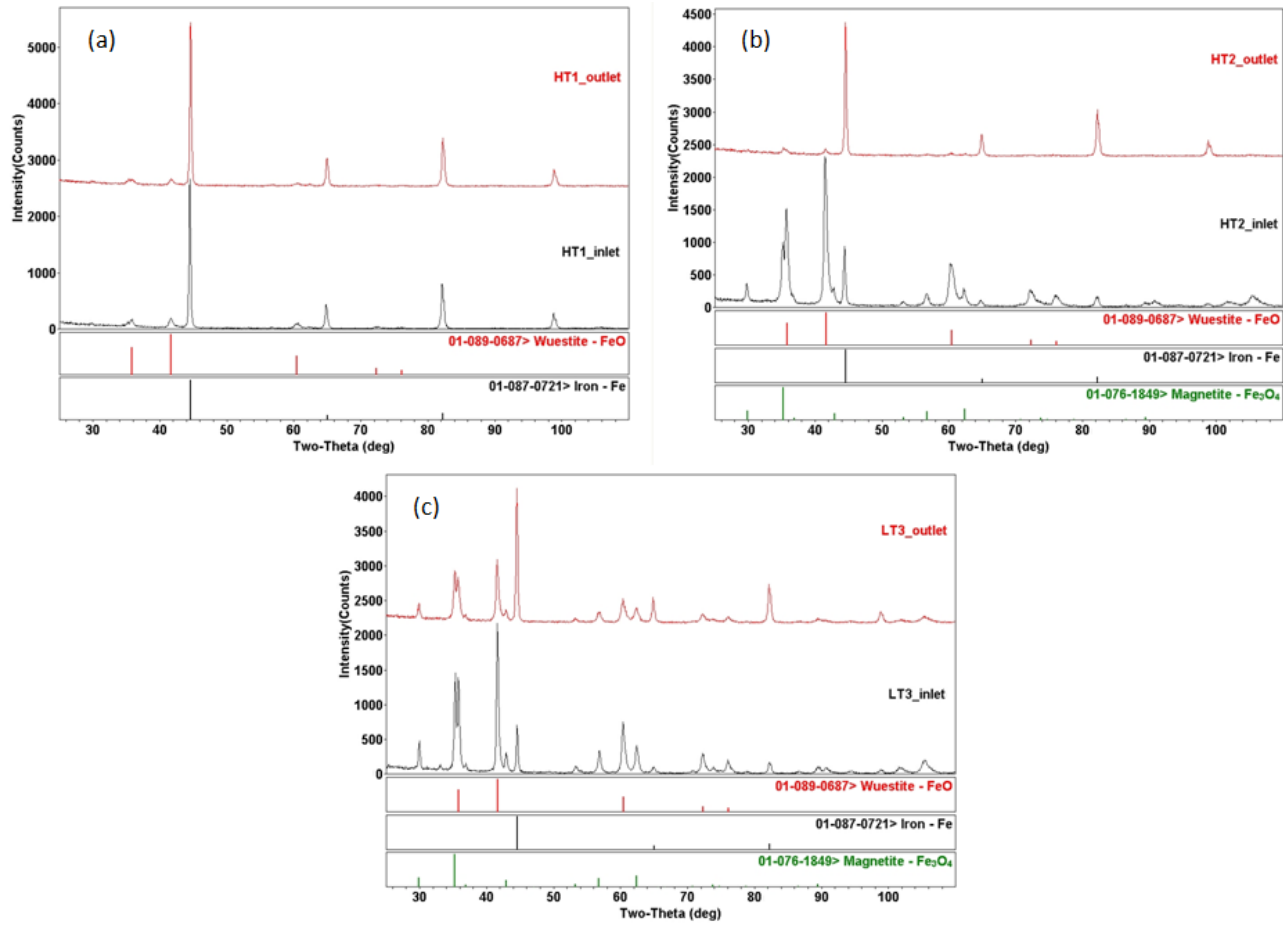


Figure 4.8 : Patrons de diffractions des expériences a) HT1 (Ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.8$ ,  $940^\circ\text{C}$ ), b) HT2 (Ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.25$ ,  $940^\circ\text{C}$ ), c) LT3 (Ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.8$ ,  $825^\circ\text{C}$ ).

Tableau 4.2 : Résumé de l'interprétation des patrons de diffraction de la figure 4.8. Phase majeure (+++), Phase mineure (++), Phase trace (+).

	HT1	HT2	LT3
Entrée	Fe (+++)	Fe (++)	Fe (++)
	FeO (+)	FeO (+++)	FeO (+++)
		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (++)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (+++)
Sortie	Fe (+++)	Fe (+++)	Fe (+++)
	FeO (+)	FeO (+)	FeO (++)
			$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (++)

Après opération sous un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  oxydant de 1.25 (HT2), le lit catalytique obtenu après réaction n'est pas homogène (figure 4.8, b). L'entrée du catalyseur est oxydée à un degré supérieur, ce qui est caractérisé par la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$  en grande proportion. Lors de l'opération du reformeur sous ces conditions, l'électrode à l'entrée du reformeur devait être poussée à l'occasion afin de rétablir le contact avec la masse catalytique.

Un tel contraste d'oxydation entre l'entrée et la sortie du lit de fer s'explique en partie par le fait que la cinétique d'oxydation du catalyseur par le  $\text{CO}_2$  soit plus rapide que la cinétique de réduction par le  $\text{CH}_4$ . Dans la littérature, il est rapporté que l'étape limitante dans la formation d'hydrogène à partir de gaz naturel est l'activation du méthane et sa dissociation de  $\text{CH}_3$  à  $\text{CH}_2$  et  $\text{H}$  [22]. Bien entendu, une augmentation supplémentaire du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  pour un même débit d'alimentation aurait eu pour effet d'accentuer la proportion oxydée dans le lit catalytique. Il va de même que la pression partielle du  $\text{CO}_2$  (proportionnelle au taux d'oxydation [41]) en fonction de la position le long du tube dans le lit catalytique est une fonction du profil de conversion et par conséquent une variation de la conversion modifierait aussi la proportion oxydée du lit. Le potentiel d'oxydation du fer par le  $\text{CO}_2$  diminue à mesure que les concentrations de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  augmentent le long du lit.

À l'opposé, la sortie du catalyseur montre une structure ferritique préservée et une faible formation de  $\text{FeO}$  détectable à la DRX. Le patron de diffraction de la sortie HT2 se rapproche en fait du patron de diffraction original pré-réaction de la laine d'acier Bulldog®. Sous les conditions de HT2, des concentrations approximatives moyennes de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  de 16% et 41% ont permis de préserver la structure du fer à la sortie (suivi du  $\text{CO}$  par FTIR et calcul de  $\text{H}_2$  par différence sur le bilan de masse). D'un point de vue thermodynamique, considérant également à la sortie un % mol.  $\text{CO}_2$  de 21% et un % mol.  $\text{CH}_4$  de 19%, ces conditions devraient mener exclusivement à la formation de  $\text{FeO}$  à la surface des fibres.

Au niveau catalyse, contrairement à la wustite ( $\text{FeO}$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) n'est pas reconnue comme un bon oxydant pour le reformage du  $\text{CH}_4$ . Il a aussi été reporté que  $\text{FeO}$  peut augmenter significativement la conversion du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  [24, 27]. La formation de  $\text{FeO}$  à la

surface du catalyseur pourrait favoriser du même coup la performance de reformage à sec des fibres de laine d'acier.

Toutefois, la formation d'une trop grande proportion de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (essentiellement à l'entrée du catalyseur) pourrait être décrite comme une forme de désactivation du catalyseur. Ainsi, localement à l'entrée, une baisse de conversion progressive pourrait par hypothèse entraîner une progression graduelle de l'oxydation de la laine d'acier dans le sens de l'écoulement du gaz d'alimentation. Cela aurait pour effet de produire un front de désactivation par oxydation progressant de l'entrée vers la sortie du catalyseur. D'un côté pratique, un bon contact électrique avec le catalyseur est garanti par l'écrasement de la laine d'acier entre les deux électrodes. Comme l'oxydation rend les fibres métalliques très cassantes, la force appliquée sur les électrodes provoque un effritement du catalyseur, ce qui constitue une autre forme de « désactivation » du catalyseur.

La caractérisation effectuée au cours de ce projet est seulement de nature qualitative. La cinétique d'oxydation sous courant électrique n'a pas été détaillée. Advenant une prochaine étape de modélisation d'un tel catalyseur sous courant électrique, cet aspect pourrait être approfondi. Dans le cadre de ce projet, la thermodynamique est utilisée afin de prédire la formation des différentes phases seulement ( $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La cinétique permettrait ultimement de prédire les proportions de ces phases en fonction de la position dans le réacteur, mais la formation de points chauds dans le réacteur complique l'élaboration d'un tel modèle.

D'un point de vue conceptuel, il peut être posé que l'état d'oxydation d'une fibre d'acier cylindrique évolue dans le sens radial (couche par couche), mais aussi dans le sens axial (sens de la longueur). Le système évolue selon les pressions partielles en oxygène équivalent de l' $\text{H}_2\text{O}$  (formée par RWGS et la réduction par  $\text{H}_2$ ), du  $\text{CO}_2$  et selon le potentiel chimique de l'oxygène inclus dans la fibre (oxydes de fer). Le pouvoir réducteur du gaz à reformer augmente à mesure qu'il progresse le long du tube catalytique. Une description plus approfondie de ce système serait très intéressante considérant que l'état d'oxydation de la fibre a un effet direct sur la résistance électrique globale. Lors des manipulations expérimentales, une augmentation lente et graduelle de la résistance en cours d'opération a souvent été observée. Par contre, il n'a pas été possible de

bien dissocier avec le reformeur utilisé les phénomènes d'augmentation de résistance par oxydation ou encore par baisse globale de la conversion (diminution de la chaleur de réaction).

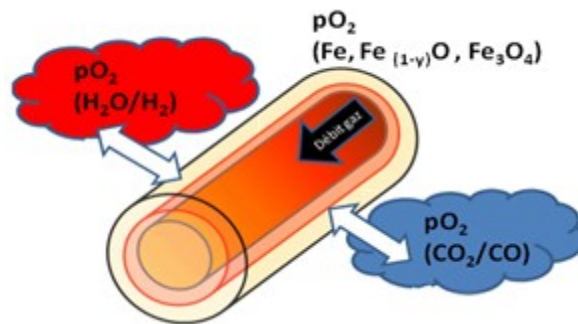
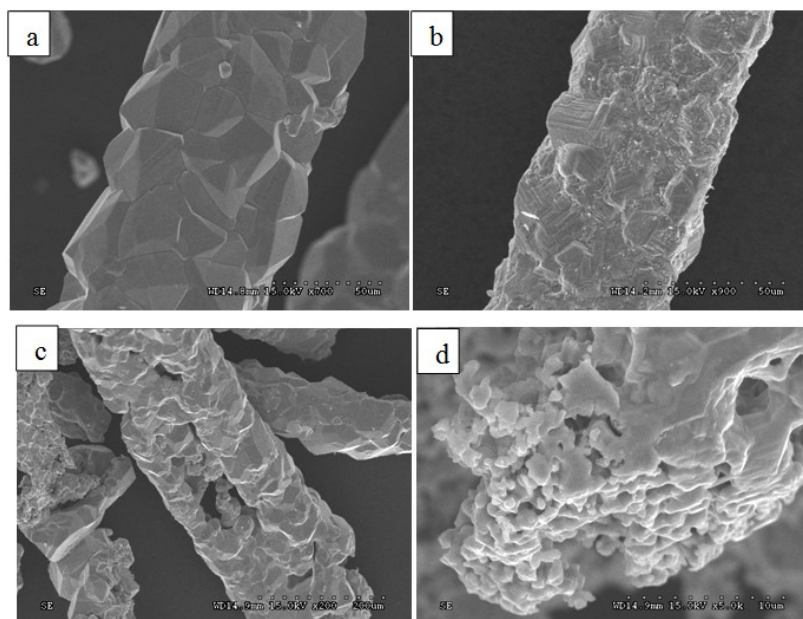


Figure 4.9 : Concept d'oxydation de la fibre d'acier en fonction des pressions partielles de  $\text{CO}_2/\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  et du potentiel chimique de l'oxygène dans la fibre  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/\text{Fe}$ . L'oxydation de la fibre progresse à la fois dans le sens de l'écoulement du gaz et dans le sens radial sur la fibre. La force motrice de l'oxydation est caractérisée par la différence entre la pression partielle d' $\text{O}_2$  équivalente dans le gaz et le potentiel chimique d' $\text{O}_2$  dans le fer (oxydes).

Lorsqu'on observe les fibres d'acier post-réaction de **HT2** au MEB, des cristaux d'oxydes sont observés à la surface des fibres (Fig. 4.10). Les différences au niveau de la taille et de la morphologie des cristallites résultent de conditions hétérogènes dans le lit de fer chauffé. De toute évidence, le lit catalytique n'est pas isotherme ce qui a nécessairement un impact sur l'écoulement et l'interaction du gaz avec la surface en tous points. Dans l'ensemble, la taille des cristaux observés sur les fibres à l'entrée du catalyseur est supérieure aux cristaux observés à la sortie. La morphologie des fibres hautement oxydées est très altérée. Ces fibres sont parfois fusionnées avec d'autres fibres ou elles sont criblées de plusieurs cavités et porosités.



**Figure 4.10 : Morphologie des brins d'acier à l'entrée du réacteur a)-c)-d) et à la sortie du réacteur b). Conditions d'expérimentation : 940°C,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.25$ , 1800 ml/min.**

Sous les conditions d'opération **HT1** (figure 4.8, a), le réacteur a été opéré de façon très stable pour l'ensemble des 25 heures d'expérimentation. Un régime permanent était facilement atteint en cours de réaction. En comparaison avec les patrons de diffraction de HT2 (figure 4.8 b), le gradient d'oxydation est beaucoup moins prononcé entre l'entrée et la sortie pour l'expérience HT1. Les pics correspondants au fer- $\alpha$  sont bien préservées autant à l'entrée qu'à la sortie du catalyseur et seulement une faible proportion de FeO est identifiée. Bien que non clairement identifié à la DRX, il n'est pas exclu qu'il peut aussi y avoir une légère formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous de telles conditions à l'entrée du catalyseur. Les résultats montrent qu'un ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.8$  présente un bon potentiel pour la préservation de la structure de la laine d'acier. L'activité de réduction par le  $\text{CH}_4$  s'est avérée suffisante afin de contrer l'oxydation préférentielle par le  $\text{CO}_2$ . Les % de CO et  $\text{H}_2$  approximatifs moyens mesurés par FTIR à la sortie du reformeur sont de 35% et 25% respectivement pour l'essai HT1. Une pression partielle en  $\text{H}_2$  supérieure offre un meilleur potentiel de réduction à haute température.

En comparaison avec l'expérience **LT3**, bien qu'un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.8$  fut utilisé, l'on remarque la formation (figure 4.8, c) de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et wustite (FeO) en grande proportion aux deux extrémités du catalyseur opéré à plus faible température ( $\approx 800\text{-}850^\circ\text{C}$ ).

Pour ce dernier cas, les pics de fer- $\alpha$  sont aussi mieux préservés à l'entrée qu'à la sortie et les intensités relatives des pics de FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont très similaires pour les deux patrons de diffractions. Bien que la conversion de cette expérience n'était seulement que de l'ordre de 5-10%, l'action réductrice du CH<sub>4</sub> est rapidement détectable tant au niveau du lit de fer qu'au niveau opérationnel alors qu'il a été possible d'opérer 20 heures sous ces conditions.

Au final, il en ressort que le système doit être opéré à une température suffisamment élevée afin d'activer la décomposition du CH<sub>4</sub> et éviter une oxydation simple du lit de fer par le CO<sub>2</sub>. La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'entrée doit être réduite de façon optimale dans le lit catalytique selon la valeur de conversion du reformeur et cela peut être accompli par une simple baisse du ratio d'alimentation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

#### **4.2.3 Dépôt de carbone à la surface de la laine d'acier**

Un fait intéressant à noter est que pour les dernières expériences sur l'effet du ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et de la température sur le lit de fer à basse conversion (tableau 4.1 et figure 4.1), aucune formation de carbone pour l'ensemble des échantillons n'a été dénotée par DRX ou MEB.

D'une part, il est raisonnable de supposer que les hautes températures atteintes par effet Joule à la surface des fibres de fer contribuent à inhiber l'accumulation de carbone via la réaction de Boudouard. En effet, cette réaction est inhibée thermodynamiquement à pression atmosphérique pour des températures supérieures à 820°C [14]. Toutefois, la déposition de carbone par craquage catalytique du CH<sub>4</sub> peut être favorisée à haute température. Les catalyseurs à base de fer ont généralement des températures d'activation pour le craquage catalytique du méthane de l'ordre de 700-950°C [32]. Ce taux de craquage du méthane est aussi amplifié par une augmentation de la température. Des calculs à l'équilibre (minimisation de l'énergie de Gibbs) ont été faits pour des ratios CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 0.8 et 1 sous des températures de 950°C-1050°C. (Annexe C). À l'équilibre, sous un ratio de 0.8, une accumulation de 0.2 mole de carbone par mole de CH<sub>4</sub> entrantes est attendue avec un ratio H<sub>2</sub>/CO de 1.25. À ratio équimolaire, ce taux de formation de carbone chute à 0.01 mole de C par mole de CH<sub>4</sub> entrantes. À l'équilibre

thermodynamique, un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 1 est une condition minimale à respecter afin d'éviter la formation de carbone graphitique [16].

Il est alors raisonnable de penser que le système de reformage sous courant électrique peut être favorable à l'accumulation de carbone à partir du  $\text{CH}_4$  et que cette accumulation peut être amplifiée par un excès de  $\text{CH}_4$ . Cependant à basse conversion, la présence de  $\text{CO}_2$  résiduel tout au long du passage au travers du lit catalytique peut vraisemblablement « nettoyer la surface » du carbone via la réaction inverse de Boudouard. Pour une température de surface approximative de  $1000^\circ\text{C}$ , la réaction inverse de Boudouard est favorisée ( $\Delta G = - 51 \text{ kJ/mole}$ ). Un court essai effectué ultérieurement avec le reformeur #2 a aussi permis de mettre en évidence la conversion du carbone par le  $\text{CO}_2$  (Annexe D). La réaction inverse de Boudouard peut donc bien expliquer les derniers résultats de caractérisation obtenus.

Afin d'élaborer davantage sur l'importance de la sélection du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en fonction du taux de conversion du reformeur, les conditions opératoires de l'expérience HT1 ont été reprises avec le second reformeur thermique-électrique.

#### **4.2.4 Réacteur #2 : Opération sous un ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.8$ à haute valeur de conversion**

Des conditions d'opération similaires à ce qui été fait lors de l'expérience HT1 avec le reformeur #1 ont été reprises avec le reformeur #2. Le reformeur #2 est opéré différemment du reformeur #1 alors qu'il fonctionne à la fois avec la préchauffe du four (source externe) et l'apport électrique (effet Joule). La géométrie de ces réacteurs est différente sans compter que l'opération du four autour du réacteur a un impact direct sur la distribution thermique au cœur du réacteur. L'apport de chaleur externe permet de diminuer la puissance Joule requise. À des températures mesurées et GHSV ( $3400 \text{ SL/h/kg}$ ) similaires, les conversions obtenues dans le second reformeur sont supérieures. Le tableau 4.3 décrit la comparaison faite entre les deux reformeurs.



**Tableau 4.3 : Comparaison des conditions et résultats des expériences HT1 (reformeur #1, section 4.2.2) et HT1rep (reformeur #2)**

	HT1	HT1rep
Ratio CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.8	0.8
Température (°C)	930-950	950-965
Courant (A)	195	70-110
Puissance électrique (W)	590-615	127-315
Préchauffe (°C, Four)	N.D.	950
Débit (ml/min)		
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	800/1000/0	800/1000/94
Masse laine d'acier (g)	32	32
% mol in. CO <sub>2</sub>	44	42
% mol in. CH <sub>4</sub>	56	53
% mol out. CO <sub>2</sub>	10-13	1.1-2.5
% mol out. CH <sub>4</sub>	26-30	6.1-10.6
% mol out. CO	33-37	43.9-44.2
% mol out. H <sub>2</sub>	22-27*	39.8-45.7
X CH <sub>4</sub> (%)	N.D.**	67-80
X CO <sub>2</sub> (%)	N.D.**	90-95

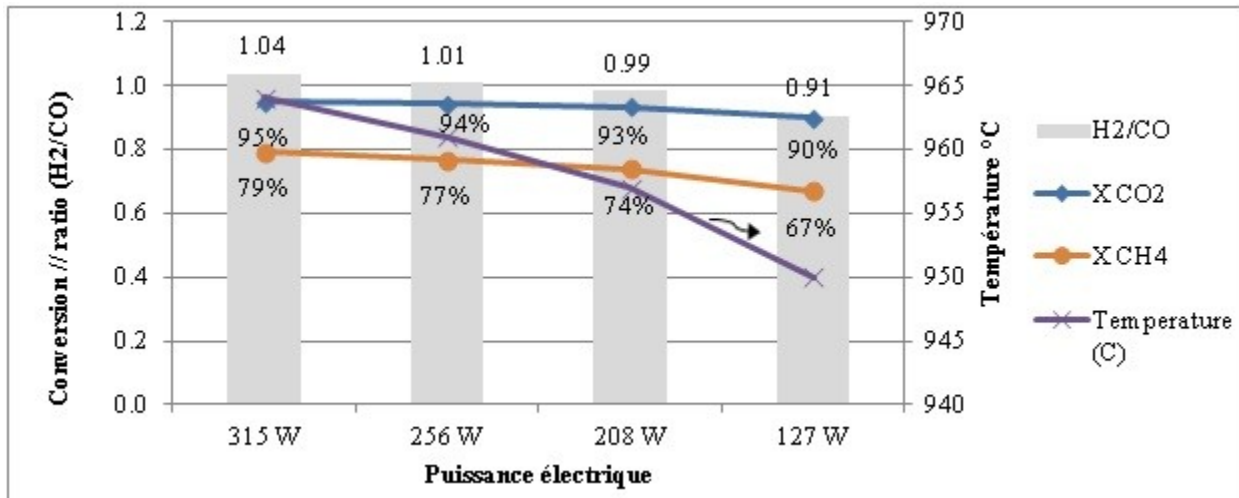
\*Non quantifié directement par FTIR, approximé par différence sur le bilan.

\*\* Volume à la sortie non évalué dans le cas de HT1. Approximation non valide à cause de la présence de condensables à la sortie (principalement H<sub>2</sub>O)

Dans le cas du second reformeur (HT1rep), le four entourant le réacteur est préchauffé à 950°C. L'opération du four permet une plus grande variation de la puissance électrique au sein du réacteur tout en conservant une température d'opération minimale de 950°C. L'apport de puissance par le four permet aussi de réduire la puissance électrique totale à dissiper par le catalyseur. Un débit d'azote (traceur) est ajouté à l'alimentation de HT1rep afin de quantifier le volume gazeux à la sortie du réacteur à partir des analyses GC. Selon le ratio de 0.8, des conversions quasi-stœchiométriques du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> ont été obtenues.

Afin de vérifier l'effet de la puissance électrique appliquée au catalyseur sur la déposition de carbone, des variations de courant ont été imposées. Cela explique les plus grandes variations observées dans le tableau 4.3 des % (mole) de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> à la sortie. En effet, l'ampérage appliqué au lit catalytique a un effet direct sur la conversion du méthane. L'accumulation de carbone dans le système est évaluée par le suivi du bilan sur le carbone.

a)



b)

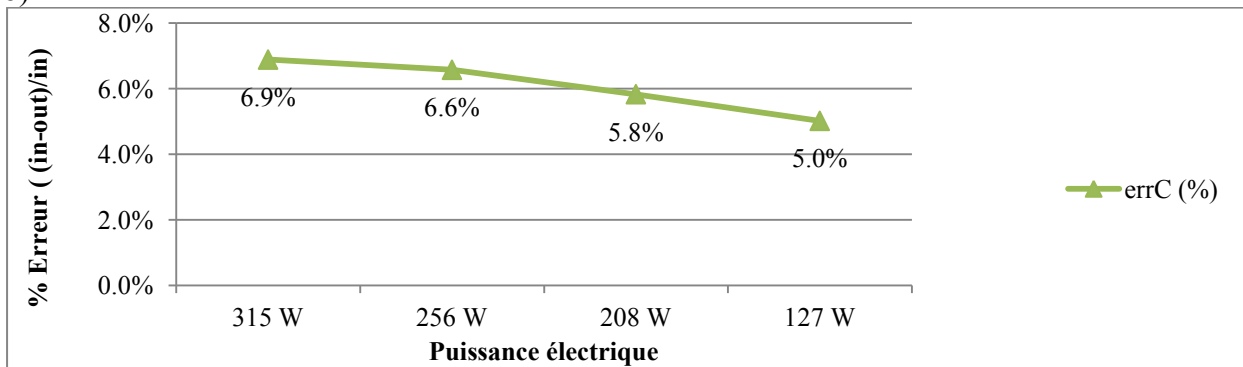


Figure 4.11 : a) Valeur de conversion, ratio H<sub>2</sub>/CO et température d'opération en fonction de la puissance électrique appliquée (110, 100, 90, 70 A.) pour une préchauffe de 950°C et un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 0.8 à un GHSV de 3400 Sl/h/kg. b) Erreur sur le bilan de carbone (errC) par rapport au carbone total entrant dans le système.

Une diminution progressive de la puissance électrique appliquée au système entraîne une baisse de conversion et une baisse du ratio H<sub>2</sub>/CO. On remarque toutefois un taux de conversion du CH<sub>4</sub> supérieur à la stœchiométrie lorsque la puissance est supérieure à 208 W. Cela se traduit par un craquage du CH<sub>4</sub> qui est fonction de la puissance électrique appliquée au cœur du réacteur. Ce taux de craquage est en fait proportionnel à la température du système. Le bilan sur le carbone montre que 5 à 7% molaire du carbone entrant dans le réacteur sous forme de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> s'accumule dans le réacteur sous ces conditions. Le taux d'accumulation de carbone dans le réacteur reste toutefois bien en dessous du 0.2 mole de C formé /mole de CH<sub>4</sub> entrant prédit par la thermodynamique. Bien qu'une diminution de la puissance Joule permette de réduire le taux d'accumulation de carbone dans le réacteur, il serait nécessaire sous ces conditions de réduire progressivement l'excès en CH<sub>4</sub>. Chacun des points expérimentaux présentés dans la (figure

4.11) correspond à une opération stable ( $\pm 1\%$  sur la conversion) du reformeur pendant 45 minutes. Aucune perte d'activité résultante d'une trop grande accumulation de carbone n'a été observée.

Par la suite, l'entrée et la sortie du catalyseur (HT1rep) ont été analysées par DRX (figure 4.12). Pour les deux extrémités, à l'instar de l'expérience HT1 du reformeur #1, la phase ferritique est bien conservée. On retrouve à l'entrée une faible formation de FeO et une trace de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Toutefois, aucun oxyde n'est caractérisé à la sortie et on retrouve une formation de carbures (possiblement Fe<sub>3</sub>C), témoin d'un fort potentiel réducteur du milieu identifiés par la présence d'un chevauchement à la base du pic de fer- $\alpha$  à 44° (2 $\theta$ ). Principalement à la sortie du catalyseur, le carbone déposé à la surface de la laine d'acier suite au craquage du CH<sub>4</sub> peut aussi directement réduire l'oxyde de fer. Suite à une réduction complète, la saturation de la surface en carbone mène par la suite à la diffusion de ce dernier dans le fer et la formation des carbures de fer. La formation de ces carbures altère aussi la structure de la laine d'acier et pourrait compromettre l'opération du reformeur sous courant électrique. À long terme, la diffusion du carbone dans la laine d'acier la rend très friable et non utilisable pour la configuration de compression entre les électrodes d'où l'importance d'opérer le reformeur sous les limites de formation de carbone par le CH<sub>4</sub>. Lorsque le reformeur est opéré à haute valeur de conversion sous un excès de CH<sub>4</sub>, il peut y avoir saturation de la surface en carbone à la sortie du lit d'acier alors qu'il ne reste pas suffisamment de CO<sub>2</sub> résiduel permettant de « nettoyer » la surface contrairement à ce qui a été observé dans les sections précédentes.

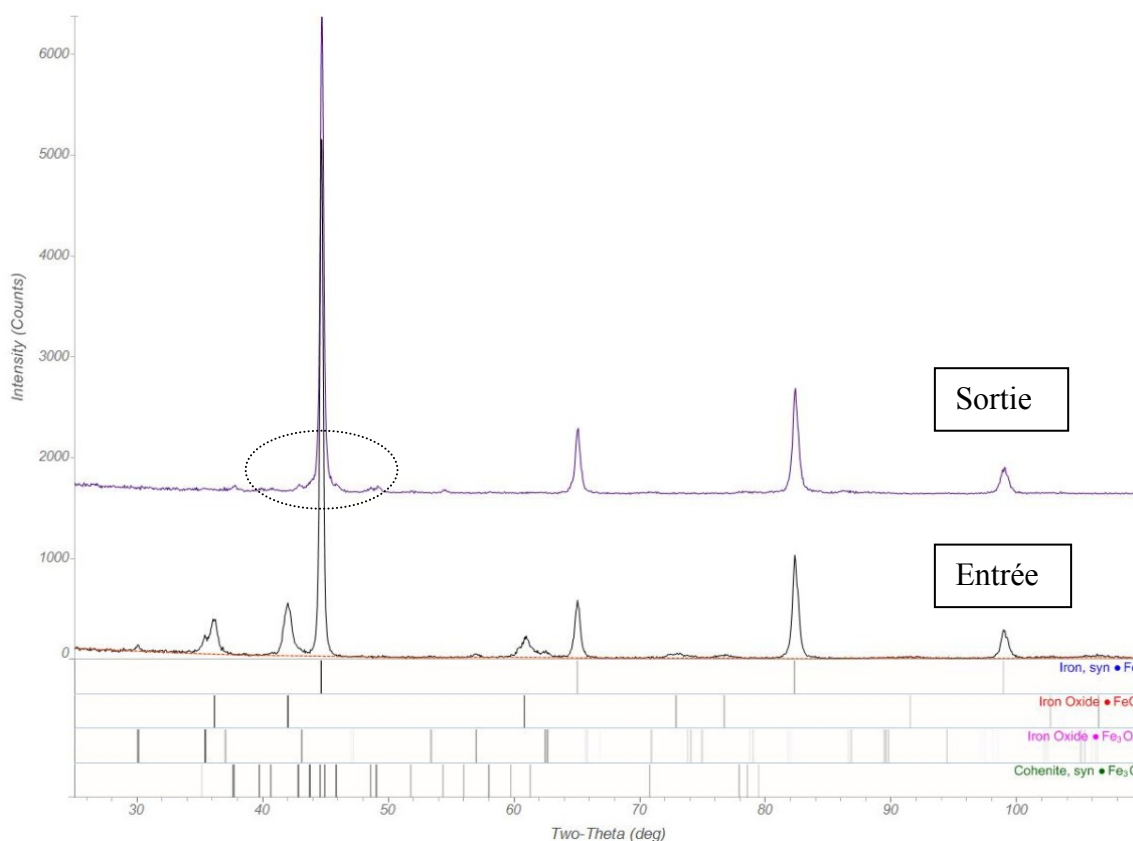


Figure 4.12 : Superposition des patrons de diffraction de l'entrée et la sortie du lit de fer de l'expérience HT1rep (conditions : tableau 4.3). Identification d'une formation de carbures ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) à la sortie du lit.

### 4.3 Réacteur #2 : Opération prolongée et régénération de l'activité du lit d'acier par les réactifs

Afin de mieux évaluer l'effet de l'oxydation en surface des fibres, un essai prolongé de plus de 180 heures d'opération sous réactifs avec un même lit catalytique (laine d'acier 50  $\mu\text{m}$ , 40 g, fibres d'une longueur de 12 cm) a été effectué. Cet essai a aussi permis de tester la robustesse du catalyseur, c'est-à-dire la cohésion des fibres de laine d'acier lorsqu'elles sont chauffées par effet Joule sur une longue période.

Ce premier essai de longue durée a été effectué de façon intermittente et comporte plusieurs conditions d'opération. Au total, 35 cycles (jours) d'opération ont été effectués. Pour chaque cycle, le réacteur est préchauffé sous azote à 950°C avant l'injection des réactifs et refroidit à la fin sous 300°C, toujours sous azote. Le débit total des réactifs a été fixé à 1050 ml/min (GHSV  $\approx$  1600  $\text{Sl/h/kg}$ ) et des ratios d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 0.8, 0.9, 0.95 et 1 ont été testés. Dans

l'ensemble, un courant de 100-110A a été fixé et le four préchauffé à 950°C pour des températures au cœur allant de 952°C à 978°C.

La figure 4.13 trace un aperçu de l'ensemble de l'essai prolongé qui est divisé en trois périodes de temps principales (représentées par 3 sections sur la figure). La section 1 est opérée sous un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  fixe de 1 pendant près de 80 heures. La conversion du  $\text{CH}_4$  passe de 90% à 35%. D'une part, il faut noter qu'entre chaque cycle d'opération, le lit de laine d'acier doit être compressé entre les électrodes afin d'assurer un bon contact. Une contraction du lit est observée après chaque cycle de refroidissement. Pour la première section, la densité du lit d'acier passe de 0.14 g/ml à 0.2 g/ml (estimé en fonction de la distance mesurée entre les électrodes). Cette compression a pour effet de diminuer la puissance électrique dissipée à courant fixe en accentuant les contacts entre les fibres et diminuant du même coup la résistance globale du réseau. La diminution de la résistance du réseau de fibres a nécessairement un impact sur la formation des points chauds. De plus, une contraction du lit catalytique mène à une réduction du temps de séjour du gaz au travers des fibres. En opération continue, la contraction du lit aurait été minimisée. D'autre part, tel que discuté, l'oxydation à la surface des fibres peut affecter la performance de conversion. L'oxydation progressive de la surface contribue aussi à diminuer la conversion. La section 2 de la fig. 4.13, comporte quatre cycles de réduction de la laine d'acier effectués simplement par modification du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . La modification de la proportion des réactifs permet une régénération temporaire de l'activité de conversion. Lorsque le ratio d'alimentation est remplacé à 1, une désactivation est observée jusqu'à un retour à un taux de conversion minimal. Au niveau de la section 3 de la fig. 4.13, il a été démontré que le taux de désactivation pouvait être ralenti par utilisation d'un ratio d'alimentation faiblement réducteur de 0.95.

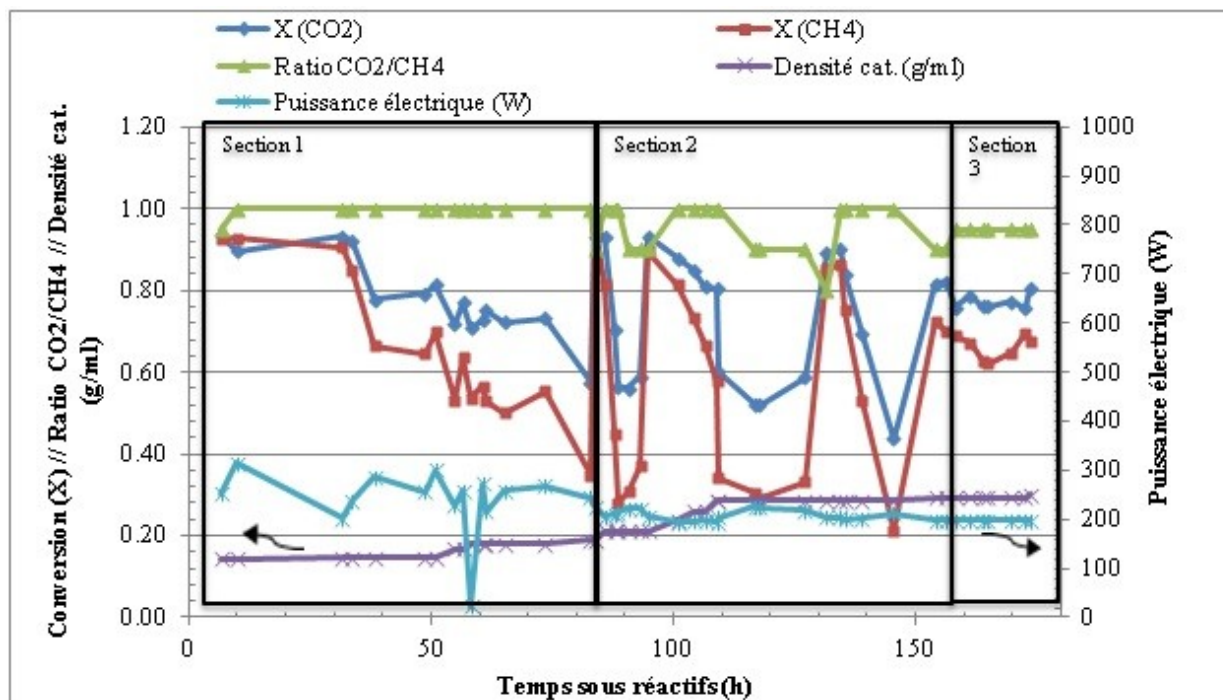
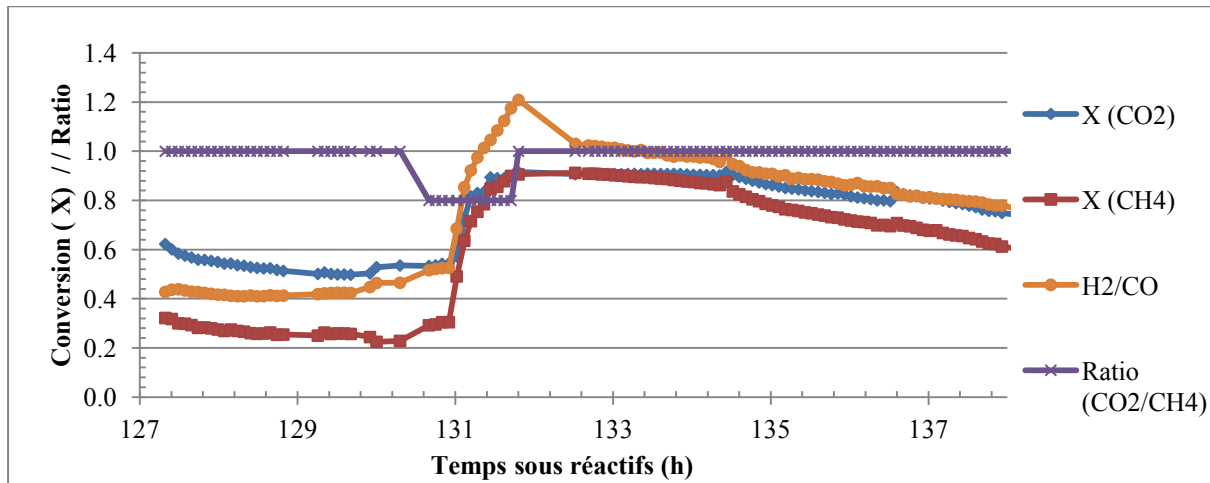


Figure 4.13 : Essai prolongé de 180 heures en présence de 40g (50 $\mu$ m) de laine d'acier, 1050 ml/min, 100-110A. Section 1; Opération à ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ . Section 2 : Opération à ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$  avec cycles de réduction (régénération) à ratio de 0.8-0.9-0.95-1. Section 3 : Opération et maintien de l'activité catalytique à ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 0.95.

L'essai prolongé démontre qu'il n'est pas possible avec un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  unitaire de maintenir l'opération du reformeur à haut niveau de conversion lorsque le four est préchauffé à 950°C avec une puissance électrique moyenne de 225 W. Un taux de désactivation sur la conversion de l'ordre -15 à -25% / jour est observé (incluant les cycles de compression), ce qui mène à la nécessité de régénérer l'activité de conversion. Les conditions d'opération doivent être modifiées afin de régénérer l'activité de conversion. Entre les quatre périodes de régénération par les réactifs (section 2), les temps de réduction varient. Le taux de régénération n'a pas été contrôlé et varie en fonction de nombreuses variables telles que le ratio d'alimentation, la compression du lit et la puissance électrique.

Le suivi détaillé de la conversion et du ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  entre la 127<sup>e</sup> heure et la 138<sup>e</sup> heure d'opération est illustré à la figure suivante. Cette période montre un cycle de régénération du catalyseur effectué sous un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 0.8. Avant régénération, la conversion était de l'ordre de 25% seulement, une condition propice à l'oxydation. Après régénération, le ratio d'alimentation a été rétabli à 1 à l'atteinte de 90% de conversion avant qu'il y ait une trop forte accumulation de carbone dans le reformeur.

a)



b)

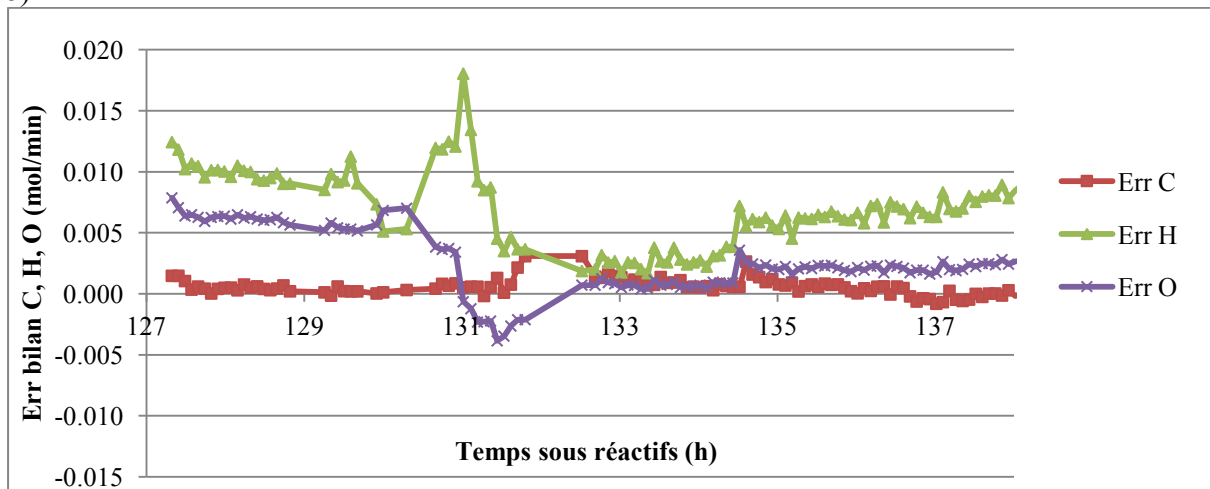


Figure 4.14 : Évènement de régénération de la conversion par réduction du catalyseur à l'aide des réactifs. a) Suivi de la conversion, du ratio  $H_2/CO$  (sortie) et  $CO_2/CH_4$  (entrée) entre 127h et 138h. b) Suivi de l'erreur sur le bilan C, H, O, entre l'entrée et la sortie (mol/min) entre 127 h et 138 h.

Le ratio 0.8 permet une régénération rapide du catalyseur en 1h. Cependant, une conversion de 90% à un ratio d'alimentation de 0.8 ainsi qu'un ratio  $H_2/CO$  atteignant 1.2 signifie qu'il y a un fort craquage catalytique du  $CH_4$  et par conséquent accumulation de carbone. Il est intéressant de bien noter les hautes valeurs de conversion atteintes dans le reformeur #2 préchauffé à  $950^\circ C$  lorsqu'un ratio de 0.8 est utilisé. Notamment, les conversions quasi-stœchiométriques atteintes dans HT1rep1 (Section 4.2.4) même avec un fort débit de 1894 ml/min ( $GHSV \approx 3400$  Sl/h/kg) et une puissance électrique inférieure à 300 W permettent de croire qu'une légère formation de carbone au cœur du lit d'acier favoriserait la conversion du  $CO_2$  et du  $CH_4$  en favorisant la réduction de la surface. En comparaison, un ratio d'alimentation de 1 requiert généralement un investissement en puissance électrique supérieur à 370 W pour une conversion de 90%. (Section

4.4). Par hypothèse, la forme réduite de l'acier peut être plus active pour la décomposition seule du  $\text{CH}_4$ . Le surplus d'hydrogène produit peut interagir avec le  $\text{CO}_2$  pour former du CO et un groupement OH à la surface [21]. De plus, le surplus de carbone interagit avec le  $\text{CO}_2$  pour former du CO. Tel que démontré précédemment, ces conditions sont favorables à la réduction du lit.

Le suivi des erreurs (Err) sur les bilans C, H, O (figure 4.14), c'est-à-dire les différences des bilans atomiques entre l'entrée et la sortie du reformeur, permet de mieux comprendre la séquence des événements de réduction du lit d'acier. À partir du moment où le ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  est diminué à 0.8, l'erreur sur l'oxygène chute rapidement jusqu'à l'atteinte d'une valeur négative de 0.0035 mole/min. La valeur négative de Err O marque la réduction de la laine d'acier par le CO (menant à la formation de  $\text{CO}_2$  qui est analysé au GC). Le minimum observé peut correspondre avec le taux de réduction maximal par le CO. L'excès de  $\text{CH}_4$  dans le système mène à la formation d'un excès d' $\text{H}_2$ . L'augmentation de Err H (positive), peut résulter du taux maximal de réduction par  $\text{H}_2$  menant par la suite à la formation d'eau qui est condensée à la sortie du réacteur. L'erreur est positive étant donné qu'il y a condensation (moles d' $\text{H}_2\text{O}$  non analysées par le GC). La fin du cycle de réduction est marquée par une augmentation positive de Err C à 0.031 mol/min ce qui correspond à une accumulation de 6.9% du carbone entrant total dans le reformeur.

Ainsi la séquence de l'évènement de régénération du catalyseur illustré par la figure 4.14 est la suivante. La décomposition de l'excès de  $\text{CH}_4$  provoque une réduction rapide de l'oxyde par l'hydrogène formé suivi essentiellement d'une réduction par le CO. La réduction du fer par l'hydrogène est rapidement activée et semble favoriser aussitôt la conversion globale du système. L'augmentation de conversion mène à une production accrue de CO dans le reformeur qui vient par la suite participer conjointement avec l'hydrogène à la réduction de la laine d'acier. Il est à noter que le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  augmente continuellement bien que les taux de réduction par le  $\text{H}_2$  et le CO semblent s'atténuer dans le temps. L'augmentation du ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  est possiblement la résultante d'une accentuation du craquage du  $\text{CH}_4$  à la surface de l'acier. Une fois la surface d'acier bien réduite, l'accumulation de carbone issue de la décomposition du  $\text{CH}_4$  débute. Lorsque le ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  est finalement rétabli à 1, le système prend un certain temps avant d'éliminer le dépôt de carbone par la réaction inverse de Boudouard. Ensuite, le  $\text{CO}_2$



redevient « disponible » pour interagir avec l'hydrogène formé dans le lit catalytique afin de produire de l'eau par RWGS. Le ratio  $\text{Err H} / \text{Err O} \approx 2$  est caractéristique du RWGS et d'un meilleur équilibre d'oxydoréduction.

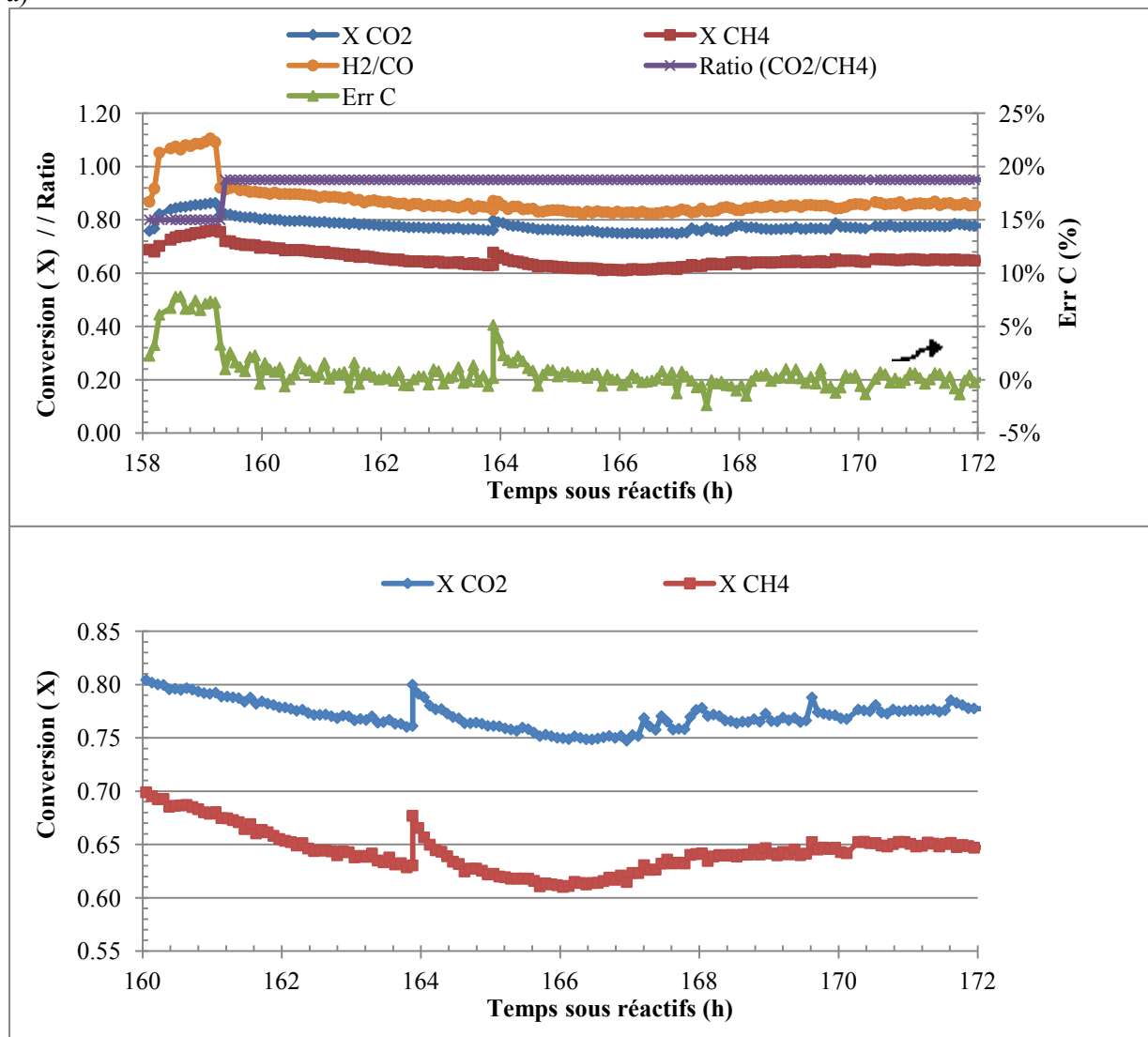
**Tableau 4.4 : Résumé d'observations à partir de la figure 4.14.**

<b>Temps (h)</b>	<b>Évènement</b>	<b>Observation</b>
131	- Taux de réduction maximal par $\text{H}_2$ - Provoque une augmentation de X	- $\text{Err H} / \text{Err O} > 2$ - $\text{Err H} > 0.010 \text{ mol/min}$
131.4	- Taux de réduction maximal par le CO	- Confirmé par $\text{Err O} < 0$ - Favorisé par une augmentation de X
131.6	- Début d'accumulation de C - Le retour à ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ freine l'accumulation de C	- $\text{Err C} > 0$ - Suit la fin de la réduction par $\text{H}_2$ et CO
>133	- RWGS	- $\text{Err H} / \text{Err O} \approx 2$

Pour ce qui est de la section 3 (158 h à 172 h) de la fig. 4.13, il a été possible de stabiliser l'opération du reformeur en utilisant un ratio d'alimentation faiblement réducteur de 0.95 après que le même catalyseur ait été opéré sous diverses conditions pendant plus de 150 heures. Le faible excès de  $\text{CH}_4$  a permis de maintenir la conversion autour de 65% pendant plus de 12 heures d'opération (fig. 4.15). La stabilisation du reformeur se traduit par une faible oscillation de la conversion. Il faut noter qu'il aurait été possible de maintenir l'opération davantage sous ces conditions. La discontinuité observée à 164 heures correspond au commencement d'un nouveau cycle d'opération. Sous ces conditions, le ratio de 0.95 permet d'éviter la progression de l'oxydation à la surface de la laine d'acier tout en évitant une accumulation de carbone. L'erreur sur le bilan de carbone ( $\text{Err C}$ ) oscillait faiblement autour de 0%. L'équilibre d'oxydoréduction qui permet de conserver le système en régime permanent est atteint par une combinaison bien précise des différents paramètres d'opération.

Il aurait été possible d'augmenter la conversion en augmentant la puissance électrique (195 W pour 110A dans le cas de la fig 4.15), cependant ceci aurait eu pour effet d'augmenter le craquage du  $\text{CH}_4$ . Il aurait été alors nécessaire de réduire davantage l'excès de  $\text{CH}_4$  afin de stabiliser le reformeur.

a)



**Figure 4.15 : a) Stabilisation du reformeur à 1050 ml/min (GHSV : 1575 SL/h/kg), sous un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0.95$  de 160 à 172 h. 195W, 960°C et une densité du lit catalytique approximative de 0.3 g/ml. b) Agrandissement sur l'oscillation liée à la stabilisation du reformeur.**

Les différentes conditions d'opération qui ont été testées permettent de mieux comprendre le système et la laine d'acier démontre un bon potentiel pour une utilisation prolongée lorsque les conditions d'opérations sont bien sélectionnées. Le ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  doit être optimisé afin d'éviter une oxydation ou une accumulation de carbone trop forte. Le ratio doit être sélectionné en fonction du GHSV et de la puissance électrique appliquée au reformeur. Un bon suivi des bilans sur C, H, O est essentiel afin de bien contrôler le procédé sous courant électrique.

## 4.4 Réacteur #2 : comparaison des sources de chaleur

La prochaine section a principalement pour objectif d'étudier le gain de performance atteint par le chauffage direct de la surface du catalyseur avec l'électricité. Elle vise aussi une caractérisation plus approfondie de l'opération du second reformeur.

Les contrôleurs du four permettent de mieux réguler la température du reformeur. Lorsque l'électricité est en jeu, cela a pour effet d'atténuer les variations de puissance électrique appliquées sur le catalyseur en fonction de la conversion des réactifs. Il est à noter que tous les points expérimentaux sont prélevés à l'atteinte d'un régime d'opération stable et que la température est mesurée à la sortie immédiate du lit catalytique au niveau de l'électrode.

### 4.4.1 Essais « thermique »

Afin de mieux évaluer l'avantage du chauffage par effet Joule, la conversion du  $\text{CH}_4$  en présence de  $\text{CO}_2$  a été réalisée thermiquement seulement, sans utilisation d'électricité. Les paramètres de l'étude paramétrique sont énumérés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Paramètres constants pour l'étude de la corrélation entre l'apport thermique et l'apport électrique

Catalyseur	Laine Bulldog®, calibre 50 $\mu\text{m}$
Masse de catalyseur	40 g
Débits $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	500 / 500/ 50 (ml/min)
Ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	1

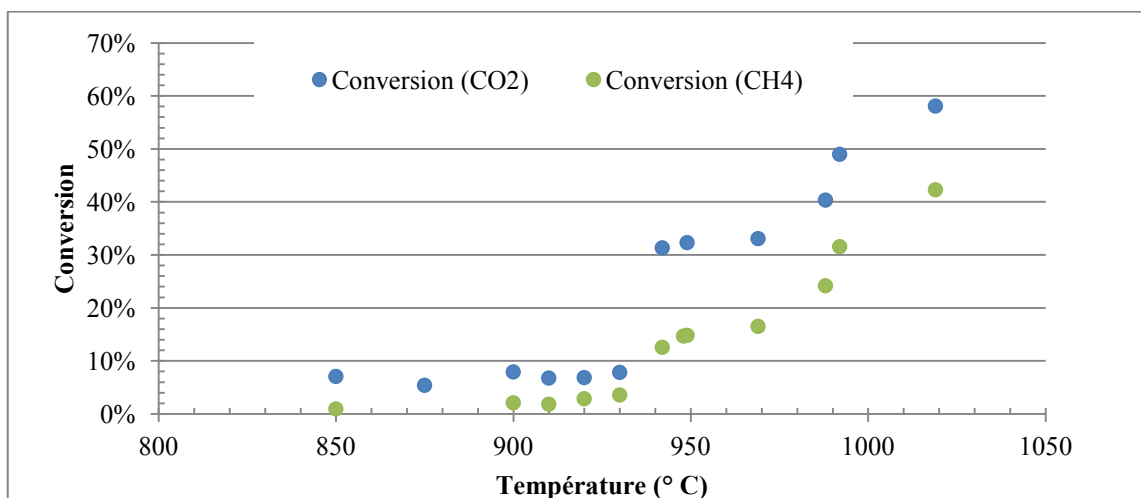


Figure 4.16 : Conversion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  dans le reformeur#2 pour un chauffage thermique seulement (four), ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  ; 1/1/0.1, 1.05 L/min (GHSV : 1575 SL/h/kg), 40g de laine 50 $\mu\text{m}$ .

En absence d'électricité dans le réacteur, la conversion atteinte est de l'ordre de 20% à partir de 950°C. Lorsque le four est préchauffé à un niveau supérieur jusqu'à 1025°C, une conversion du CH<sub>4</sub> d'environ 40% est obtenue. De toute évidence, la performance de conversion est moindre qu'en présence d'électricité. Ces résultats montrent que sous ces conditions d'opération, la masse catalytique de laine d'acier présente au cœur du réacteur n'offre pas une grande performance catalytique. D'autre part, bien qu'un ratio stœchiométrique 1 sur 1 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) soit alimenté au réacteur, la conversion du CO<sub>2</sub> est aussi supérieure à la conversion du CH<sub>4</sub>. Ce phénomène s'explique principalement par la réaction de RWGS et peut également être dû à une réaction d'oxydation du Fe par le CO<sub>2</sub>.

#### **4.4.2 Essais à blanc « thermique » (sans catalyseur)**

Bien que les valeurs de conversion obtenues en absence d'électricité soient faibles, il importe de déterminer si la masse de catalyseur possède une activité catalytique et que les résultats obtenus ne dépendent pas seulement de l'apport thermique du four. Afin de vérifier l'activité du catalyseur pour une opération thermique seulement, des essais à blanc (sans catalyseur) ont été réalisés. De plus, tel que décrit précédemment, deux électrodes de Fe sont insérées dans le réacteur. Ces électrodes en Fe sont aussi propices à catalyser la réaction à même titre que la laine d'acier.

Dans la figure suivante, deux essais à blanc distincts sont comparés. Dans un cas, les électrodes du reformeur sont en place alors que dans le second cas (même positionnement qu'en présence de catalyseur) toute pièce métallique a été retirée du cœur du réacteur.

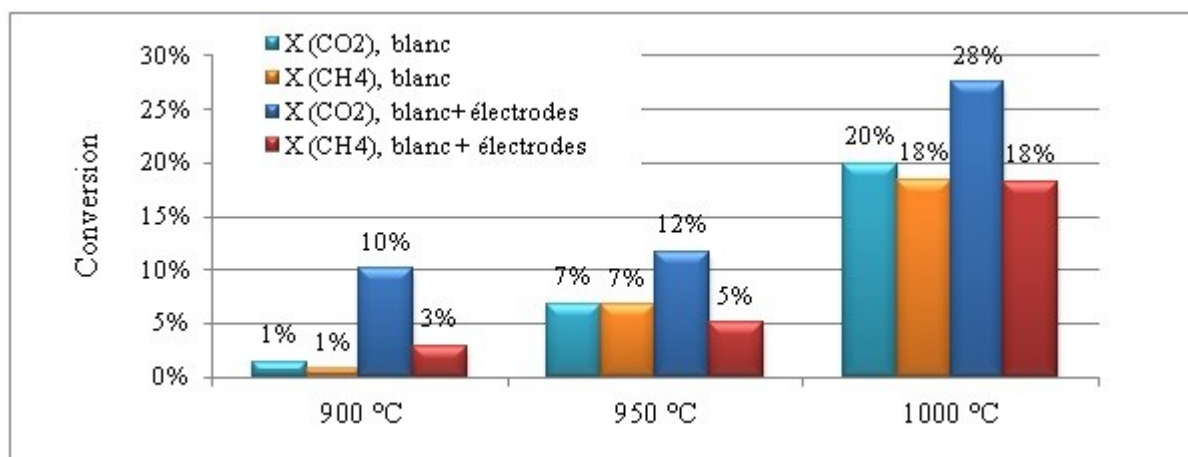


Figure 4.17 : Analyse de la contribution des électrodes sur la conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> lors d'un essai à blanc (sans catalyseur) pour un débit entrant de 1.05 L/min à ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> : 1/1/0.1.

Pour le test à blanc sans électrode, les taux de conversion du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> sont similaires et ne dépassent pas 20% à 1000°C. Toutefois, lorsque les électrodes sont insérées dans le réacteur, la conversion du CO<sub>2</sub> est favorisée par rapport à l'essai sans électrode. Les taux de conversion du CH<sub>4</sub> avec et sans électrodes sont similaires. Le CO<sub>2</sub> non convertie par reformage avec le CH<sub>4</sub> est alors sujet à oxyder les électrodes de fer. Un bilan molaire sur l'oxygène montre une différence supérieure entre l'entrée et la sortie du réacteur lorsque les électrodes sont insérées (tableau 4.6). Ce bilan confirme qu'il y a oxydation des électrodes en cours d'opération. Selon l'observation à 900°C, l'oxydation est significative avant même que la réaction de reformage à sec ne soit activée dans le réacteur. Le ΔO observé pour le blanc sans électrodes s'explique par la réaction de RWGS et la condensation d'eau à la sortie du reformeur.

Tableau 4.6 : Différence (Δ) sur le bilan molaire de l'oxygène (O) entre l'entrée et la sortie du reformeur pour les deux essais à blanc réalisés avec et sans électrode. Débit de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> de 500 ml/min (≈0.0204 mol/min).

Essai	blanc+électrode	blanc
Température (°C)	Δ O (mol/min)	Δ O (mol/min)
900	0.0013	0.0004
950	0.0010	0.0002
1000	0.0021	0.0010

Au niveau pratique, pour les essais en présence de catalyseur, il a été observé que l'oxydation se produisait majoritairement au niveau de l'électrode inférieure du réacteur. La pression partielle

du  $\text{CO}_2$  est supérieure en entrée du réacteur avant qu'il y ait contact avec le lit catalytique. Cette oxydation préférentielle dans la partie inférieure a aussi pour effet de réduire le pouvoir oxydant réel du gaz alimenté avant le contact avec le lit catalytique alors que près de 10% du  $\text{CO}_2$  peut être converti en CO lorsque le four est préchauffé au-delà de  $900^\circ\text{C}$ . Afin que l'opération du reformeur ne soit pas compromise par l'oxydation trop intense des électrodes lors d'une opération long terme, il serait envisageable de contrer ce problème par un recouvrement des électrodes plus résistant à l'oxydation. D'ailleurs, il a été nécessaire de remplacer la tige électrode inférieure à la fin de l'opération de l'essai prolongé (section 4.3) bien que le catalyseur ait préservé sa structure.

Finalement, afin de confirmer que la laine d'acier favorise la réaction de reformage à sec du  $\text{CH}_4$  sur le plan thermique uniquement, les résultats de l'expérience décrite par la figure précédente 4.16 sont comparés avec l'essai à blanc réalisé en présence des électrodes.

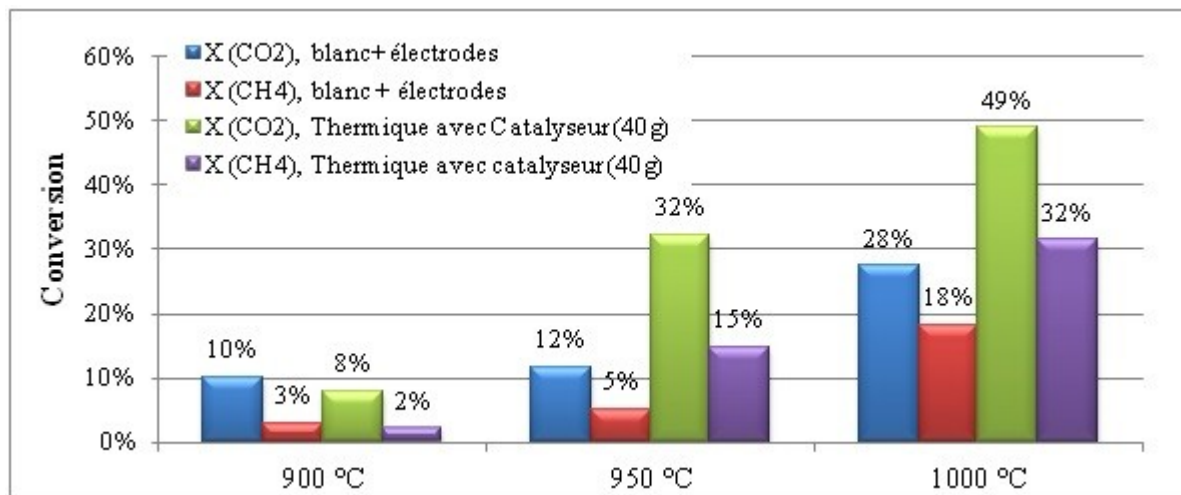


Figure 4.18 : Essais à blanc sous 1,05 L/min à ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ . 1) Contribution des électrodes sur les conversions du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$ . 2) Contribution sur les conversions du  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  de laine d'acier.

La figure 4.18 montre que pour des températures d'opération supérieures à  $900^\circ\text{C}$ , les conversions du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  sont favorisées par la présence de laine d'acier (40g) dans le réacteur, bien que ces taux de conversion ne soient pas élevés. La laine d'acier possède donc un faible pouvoir catalytique avant l'ajout d'électricité au système pour le  $\text{CH}_4$ .

### 4.4.3 Corrélation des paramètres lors de l'opération combinée des sources de chaleur « thermique-électrique »

Les 2 prochaines figures (fig. 4.19 et fig. 4.20), montrent les gains de conversion significatifs obtenus lorsqu'une puissance électrique est appliquée sur le catalyseur. À partir des conditions énumérées dans le tableau 4.5, la conversion du CH<sub>4</sub> est évaluée en fonction de la puissance électrique appliquée par le redresseur de courant lorsque le four est préchauffé soit à 700°C, 800°C ou 950°C. La figure suivante montre que les deux sources de chaleur sont fortement corrélées. Ces résultats permettent d'évaluer la demande en courant électrique en fonction de la température du gaz à reformer qui est dirigé vers le lit catalytique.

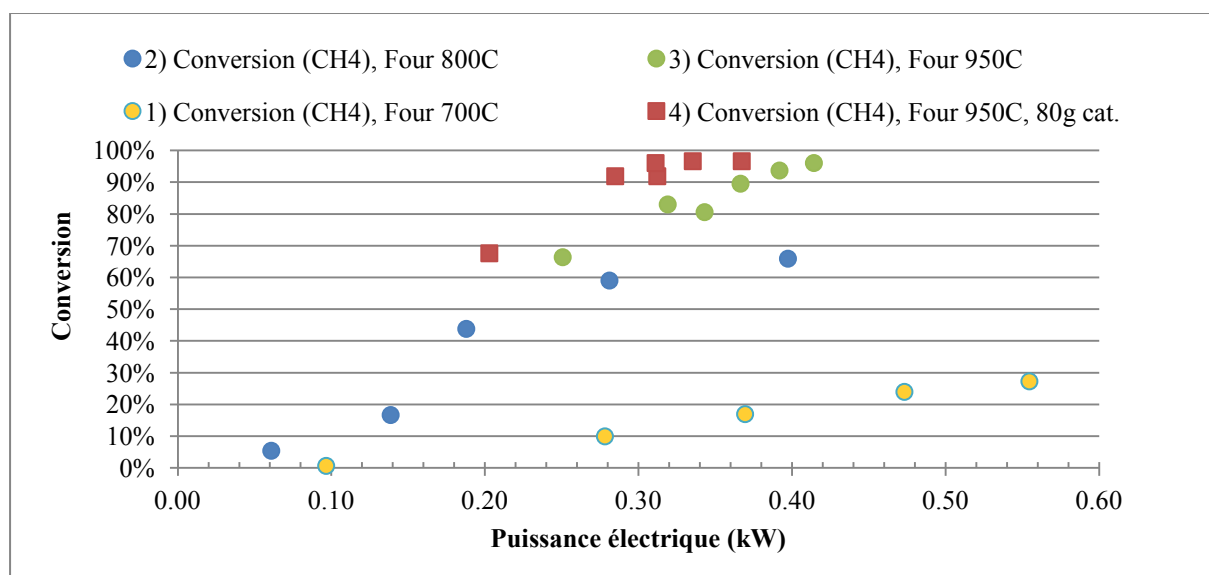


Figure 4.19 : Conversion du CH<sub>4</sub> en fonction de la puissance électrique appliquée au reformeur : 1) Four préchauffé à 700°C, 40g. 2) Four préchauffé à 800°C, 40g. 3) Four préchauffé à 950°C, 40g. 4) Four préchauffé à 950°C, 80g. À ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> ; 1/1/0.1 et débit total 1.05 L/min.

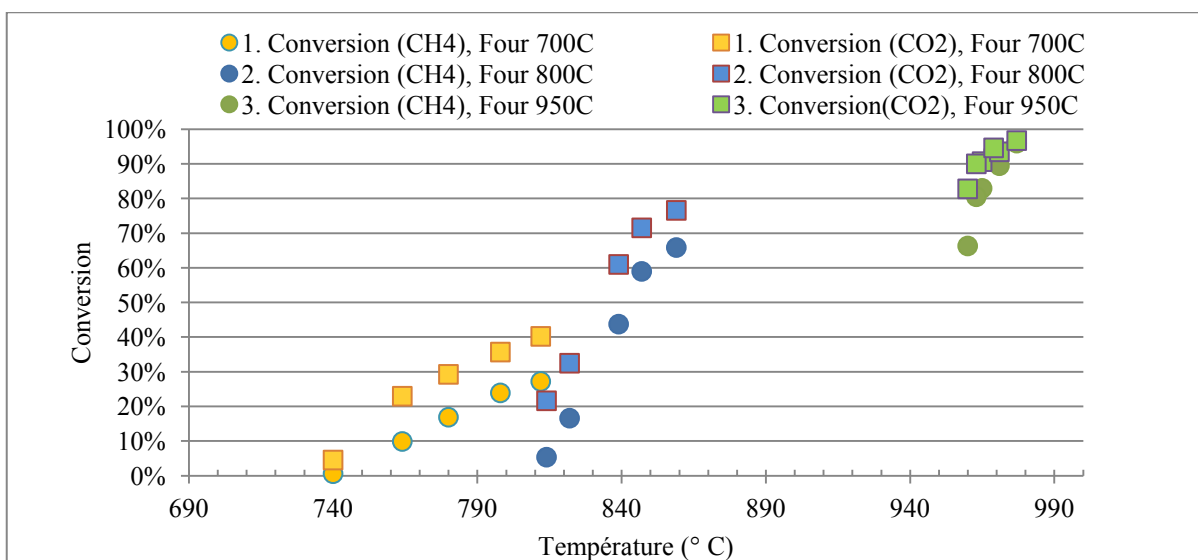
Plus précisément, la demande en puissance électrique est inversement proportionnelle à la température de préchauffe du four. Une augmentation de la température de préchauffage du gaz permet de minimiser l'apport de puissance requis par effet Joule. Ainsi pour 40g de catalyseur, une puissance électrique de 400W et un four préchauffé à 950°C, il est possible d'atteindre une conversion du CH<sub>4</sub> de l'ordre de 95%. À 400W, pour des températures du four de 800°C et 700°C, la conversion chute respectivement à 65% et à 20%. À conversion égale de 65%, la puissance électrique du redresseur de courant peut être réduite d'un facteur 1.6 pour une préchauffe de 950°C au lieu de 800°C. De plus, l'effet d'une augmentation de la température du

four de 800°C à 950°C devient plus important pour des conversions supérieures à 60%, lorsque la puissance électrique dépasse 300W. À ce moment, la puissance Joule devient possiblement assez importante en relation avec l'apport thermique externe du four pour augmenter l'intensité des points chauds qui semblent essentielles à activer la décomposition du CH<sub>4</sub>.

Toujours dans la figure 4.19, une série supplémentaire (4) correspondant à une masse supérieure de catalyseur (80g) a été ajoutée. Les fibres d'acier de 80g utilisées pour ces essais sont 2 fois plus longues que les fibres du lit de 40g. En diminuant de moitié la valeur du GHSV (1575 à 787.5 SI/h/kg) par une augmentation de la masse de catalyseur, il est possible de réduire davantage la demande en courant électrique pour l'atteinte de bonnes performances de conversion. Sur la figure 4.19, le gain de conversion obtenu en présence d'une plus grande masse catalytique est supérieur pour des puissances intermédiaires inférieures à 350W. Toutefois, il faut considérer que l'effet d'une modification de la masse peut être altéré significativement lors des journées d'opération subséquentes en fonction de la compression des fibres entre les électrodes. Le choix de la masse catalytique devrait être optimisé davantage en fonction du dimensionnement d'un prochain reformeur.

Les points de conversions à 40g de catalyseur sont aussi illustrés dans la figure suivante en fonction de la température d'opération à la sortie immédiate du catalyseur. L'utilisation du chauffage sélectif (direct) par effet Joule permet de diminuer la température globale d'opération du reformeur. L'apport thermique est beaucoup plus ciblé par rapport à la géométrie complète du reformeur.

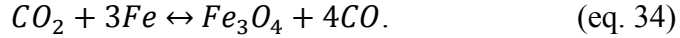




**Figure 4.20 : Conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> dans le reformeur #2 en fonction de la température résultante d'un changement de puissance électrique pour un débit total de 1,05 L/min et 40 g de laine d'acier. (GHSV : 1575 SL/h/kg). 1) Four préchauffé à 700°C, 2) Four préchauffé à 800°C, 3) Four préchauffé à 950°C.**

Bien que la température du four soit constante pour ces trois ensembles expérimentaux, la température à la sortie du reformeur varie en fonction de la puissance électrique appliquée sur le catalyseur. Le lit d'acier contribue à chauffer le gaz bien que le système de réactions soit globalement endothermique. Le passage d'un courant électrique au sein du catalyseur entraîne la formation de points chauds au cœur du catalyseur. Ces points chauds sont préférentiellement formés au contact de deux fibres, où la densité de courant est maximale [52]. D'ailleurs, il est à noter que ces points chauds n'ont pas été directement mesurés dans le cadre de cette étude.

Dans la figure 4.20, à l'instar des résultats de conversion thermique seulement (fig. 4.16), la conversion du CO<sub>2</sub> est supérieure à la conversion du CH<sub>4</sub> pour la majorité des points de conversion. Les sélectivités pour l'H<sub>2</sub> et le CO calculées en fonction du DRM (eq. 1) sont un premier indicatif de la nature de la déviation (fig. 4.21). Une sélectivité pour H<sub>2</sub> inférieure à l'unité peut indiquer une interaction secondaire entre l'hydrogène et le CO<sub>2</sub> (RWGS) ou encore la réduction de l'oxyde de fer (formation d'eau dans les deux cas). À l'inverse, une sélectivité supérieure à 1 peut résulter d'un craquage du CH<sub>4</sub> (eq. 4) ou de SRM (eq.3). Une sélectivité du CO inférieure à 1 peut résulter d'une formation de carbone momentanée dans le réacteur via la réaction de Boudouard (observé à faible température), alors qu'une sélectivité supérieure à 1 peut résulter par exemple d'une oxydation directe du Fe en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par le CO<sub>2</sub> [42].



L'oxydation du fer par d'autres étapes intermédiaires où 1 mole de  $\text{CO}_2$  produit 1 mole de  $\text{CO}$  n'affecterait toutefois pas la sélectivité sur le  $\text{CO}$  (par exemple,  $\text{CO}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$ ).

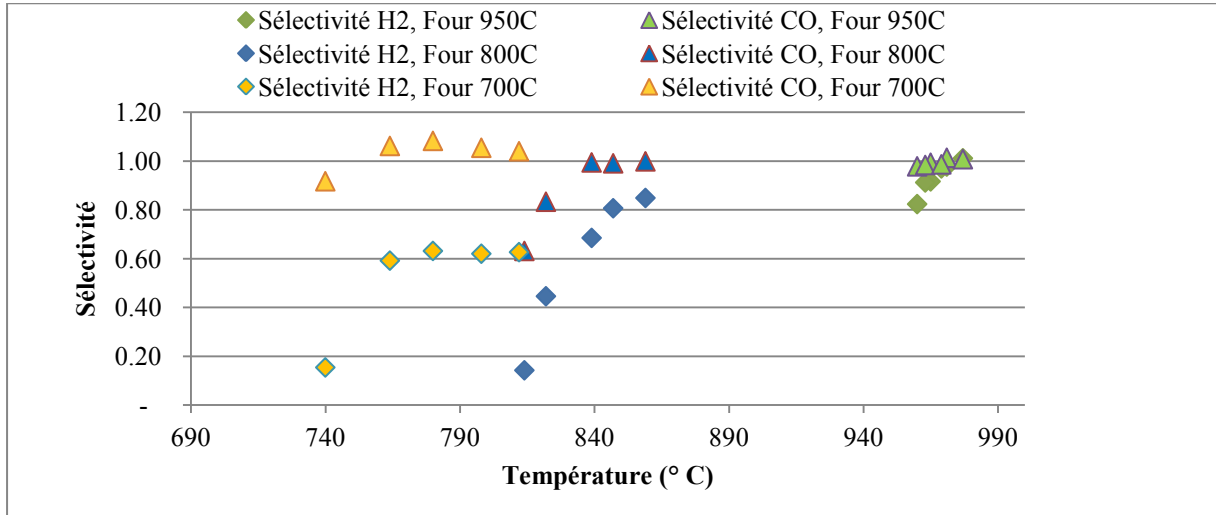


Figure 4.21 : Sélectivité pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone calculé par rapport à la réaction de reformage à sec ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) pour un débit total de 1,05 L/min et 40 g de laine d'acier. (GHSV : 1575 Sl/h/kg)

La figure ci-dessus montre que la sélectivité pour  $\text{H}_2$  augmente en fonction de la température d'opération. Afin d'atteindre une sélectivité près de l'unité pour la réaction de reformage à sec, il est nécessaire d'opérer le système à haute température. À haute valeur de conversion, il y a moins de  $\text{CO}_2$  résiduel à la sortie du catalyseur disponible pour réagir avec l'hydrogène. Par conséquent, s'il y a désactivation (période d'opération prolongée, ex : section 4.3), la sélectivité aura tendance à diminuer dans le temps.

#### 4.4.4 Réaction de RWGS (sans catalyseur)

Il a été posé comme hypothèse que la réaction de **RWGS** se produisait principalement dans la section supérieure du reformeur, c'est-à-dire après que le gaz ait traversé le lit catalytique chauffé. En se basant sur la comparaison entre les résultats précédents « thermique » et « thermique-électrique » ainsi que les essais à blanc, la réaction de reformage peut se produire essentiellement dans le lit catalytique. Ainsi, à la sortie de la laine d'acier, le taux de RWGS serait principalement fonction de la quantité de  $\text{CO}_2$  résiduelle pouvant interagir avec l'hydrogène. Il est possible de considérer qu'en régime d'opération permanent, il y a équilibre

d'oxydoréduction entre le gaz et le catalyseur. Afin de confirmer que la réaction de RWGS peut se produire significativement en dehors du lit catalytique, des tests à blanc supplémentaires ont été réalisés. Ces tests consistent à injecter seulement du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  dans le reformeur dénudé de ses électrodes à différentes températures d'opération du four ( $900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ ) pour un volume total injecté variant entre 1050 Sml/min et 1400 Sml/min. Il s'agit d'une preuve de l'interaction entre le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{H}_2$  dans le reformeur sous des conditions d'opération typiques observées lors des essais de reformage. Ces essais sont réalisés avec un ratio  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  stœchiométrique de 1. Selon les conditions sélectionnées, des conversions du  $\text{CO}_2$  de 20% à 30% sont obtenues.

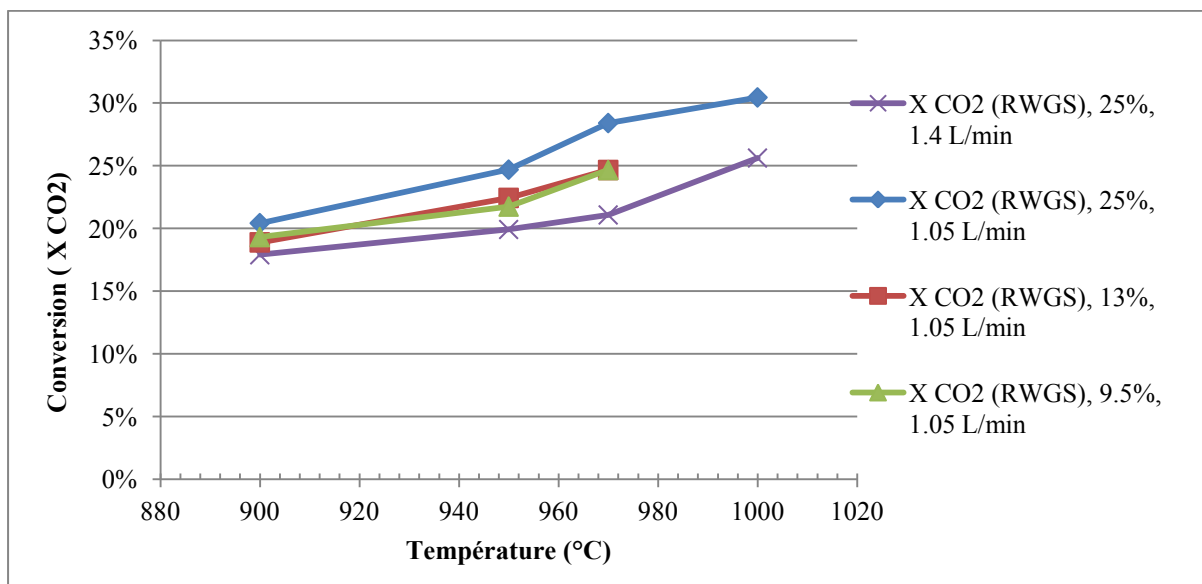


Figure 4.22 : Conversion du  $\text{CO}_2$  par RWGS (ratio  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1$ , absence de catalyseur) en fonction de la température pour un débit d'alimentation de 1.05 SL/min à 9.5%, 13%, 25% de  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ) et 1.4 SL/min à 25% de  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ). La balance en  $\text{N}_2$ .

Tel qu'attendu (figure 4.22), le taux de RWGS est favorisé dans le reformeur par une augmentation de la température et un faible débit d'alimentation (temps de séjour prolongé dans le reformeur). Le bilan atomique C/H/O permet également de suivre la condensation de l'eau à la sortie du réacteur résultant de la réduction du  $\text{CO}_2$  par  $\text{H}_2$ .

**Tableau 4.7 : Erreur sur le bilan C/H/O (Err=in-out) pour l'expérience de RWGS à blanc, à 1.4L/min, 25% (mol) de CO<sub>2</sub>**

T (°C)	ErrH (mol/min)	ErrC (mol/min)	ErrO (mol/min)	ErrH/ErrO
900	0.0057	0.0000	0.0027	2.0506
950	0.0061	0.0000	0.0030	1.9960
970	0.0065	0.0000	0.0032	2.0154
1000	0.0079	0.0000	0.0038	2.0120

Pour l'ensemble des expériences de RWGS présentées ci-dessus, le ratio ErrH/ ErrO obtenu est près de 2. Ce ratio correspond à la condensation de l'eau à la sortie du réacteur (2 moles H/ 1 moles O) et montre qu'un suivi précis du bilan C/H/O permet de quantifier le RWGS en opération. Confirmant que le RWGS peut se produire à la sortie du lit catalytique dans une zone chaude supérieure du reformeur, il y aurait tout intérêt à refroidir rapidement le gaz à la sortie du lit afin de maximiser la sélectivité pour l'hydrogène.

## 4.5 Considérations énergétiques

À partir des données recueillies dans le reformeur #2 en présence ou en absence d'électricité (effet Joule), la contribution des deux sources de chaleur peut être déduite sur le plan énergétique afin de mieux approximer les coûts d'opération. Bien que l'ensemble des puissances électriques exprimées dans les résultats précédemment correspondent aux valeurs absolues appliquées par le redresseur de courant, seul le bilan d'énergie adiabatique a été utilisé afin de comparer les deux sources de chaleur. Ce bilan d'énergie ne considère pas les pertes thermiques non négligeables à petite échelle (ratio volume/ surface largement inférieur) qui sont associées aux différentes composantes du banc d'essai.

Dans le tableau 4.8, il a été considéré que les réactifs entrent dans le reformeur à 25°C et que la chaleur sensible à la sortie du reformeur n'est pas récupérée. Le terme  $Q_{\text{four}}$  correspond à la contribution énergétique du four au système réactionnel,  $Q_{\text{elec}}$  la contribution par effet Joule et  $Q_{\text{total}}$  la sommation de ces deux derniers termes. Pour le calcul des coûts de conversion du CH<sub>4</sub>, le prix de l'électricité a été estimé à 0.05\$/ kWh (1.39E-5 \$/Kj). L'énergie consommée par le four du reformeur est rapportée au prix du gaz naturel estimé à 4\$/mmBtu (3.79E-6 \$/Kj).

Le tableau 4.8 permet de faire une comparaison entre deux valeurs de préchauffe du four, soit à 950°C et 800°C pour différentes valeurs de puissance électrique appliquée au lit de d'acier. À conversion équivalente du CH<sub>4</sub> (≈ 60%), l'estimation du coût de conversion à titre de comparaison permet de mieux évaluer l'impact d'une diminution de la température de préchauffe du four.

**Tableau 4.8 : Estimation des coûts par tonne (T) de CH<sub>4</sub> convertie dans le reformeur sous courant électrique basé sur le bilan d'énergie adiabatique. Débits d'alimentation de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=0.5/ 0.5/ 0.05 L/min et 40g de laine d'acier (50µm).**

Paramètre du reformeur		Bilan d'énergie adiabatique					
#	T (°C) Four / P(W) électrique	X (CH <sub>4</sub> ) Four + Électricité	Q <sub>total</sub> (kW)	Q <sub>Four</sub> (kW)	Q <sub>élec</sub> (kW)	$\frac{Q_{élec}}{Q_{total}}$	\$ T CH <sub>4</sub> conv.
1	950° / 414W	97	0.122	0.054	0.068	0.56	200.20 \$
2	950° / 367W	90	0.118	0.054	0.064	0.54	205.85 \$
3	950° / 257W	60	0.093	0.054	0.039	0.42	209.55 \$
4	800° / 281W	59	0.086	0.031	0.055	0.64	251.68 \$

Lorsque le four est préchauffé à 950°C des conversions de 15% (X CH<sub>4</sub>) et 32% (X CO<sub>2</sub>) sont attribuables au four (rapporté dans la figure 4.16). À 800°C, toujours sans électricité, les conversions considérées du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont respectivement de 0% et 6%. Les valeurs de Q<sub>Four</sub> découlent des chaleurs de réaction et chaleurs sensibles calculées à partir des résultats de conversion ainsi que des analyses GC.

Les résultats montrent qu'il y a intérêt à préchauffer davantage le gaz afin de minimiser l'apport en électricité. Le prix de l'électricité étant pratiquement 4 fois plus élevé que le prix du gaz naturel par unité de puissance thermique apportée. Au niveau adiabatique, pour une conversion de 60%, l'augmentation de la température du four de 800°C à 950°C correspond à une diminution de la demande électrique (Q<sub>élec</sub>) de 34%. La diminution de la température de préchauffe du four à 800°C fait significativement monter le prix de conversion alors qu'il est nécessaire d'augmenter l'apport d'électricité au catalyseur afin de maintenir la conversion. L'apport électrique supplémentaire est aussi requis afin d'éviter que le lit catalytique soit rapidement oxydé par le CO<sub>2</sub> à plus faible température. Cependant, la minimisation du ratio

$Q_{\text{élec}}/Q_{\text{total}}$  n'est pas le seul facteur à considérer. La conversion des réactifs a aussi un effet important sur la minimisation des coûts. Dans le tableau précédent, l'opération à 97% de conversion est la situation la plus profitable en termes de  $\text{CH}_4$  converti bien que l'investissement requis en électricité soit supérieur. Dans un contexte industriel, l'opération à haut taux de conversion est très importante alors que cela permet aussi de réduire le dimensionnement et la complexité des opérations. À conversion quasi-complète, un apport thermique externe de 150 kJ/mole de  $\text{CH}_4$  reformé plus un apport électrique de 190 kJ/mole de  $\text{CH}_4$  reformé ont été requis pour la production de  $\text{H}_2$  et CO dans un ratio molaire de 1.

Toutefois, la considération des pertes thermiques des équipements pourrait fortement modifier l'analyse. Par exemple, pour la situation présente à l'échelle laboratoire, de 80%-85% de la puissance électrique absolue alimentée par le redresseur de courant est perdue et ne contribue pas à la réaction de reformage. Les pertes associées au fonctionnement du redresseur, la dissipation thermique par les câbles d'alimentation et les jonctions externes des électrodes (par rapport au lit catalytique) ne sont pas négligeables. Ce facteur pourrait être amélioré à plus grande échelle, mais représente tout de même un défi au niveau de la conception et la sélection des équipements.

Le tableau 4.9 présente deux autres indicateurs de performances. Les résultats du bilan d'énergie sont rapportés en terme de kJ consommé/ kJ converti. Ce rapport est en fait la valeur du bilan adiabatique  $Q_{\text{total}}$  (kW) par rapport au LHV (*lower heating value*) équivalent de la quantité de méthane converti dans le reformeur. Au niveau thermodynamique à 900°C, ce rapport est d'environ 40%. Ce dernier permet de mieux situer la performance du reformeur par rapport à l'équilibre thermodynamique. Bien entendu, une récupération de la chaleur à la sortie du reformeur permettrait grandement d'améliorer la performance énergétique, c'est-à-dire réduire le rapport kJ consommé/ kJ converti.

**Tableau 4.9 : Rapport kJ consommé/ kJ converti basé sur le bilan adiabatique et calcul du ratio  $LHV_{out}/LHV_{in}$ . Débits d'alimentation de  $CO_2/CH_4/N_2=0.5/0.5/0.05$  L/min et 40g de laine d'acier (50 $\mu$ m).**

#	T (°C) Four / P(W) électrique	$\frac{\text{kJ consommé}}{\text{kJ converti}}$ (%)	$\frac{\text{kJ consommé}}{\text{kJ converti}}$ (%)	$\frac{LHV_{out.}}{LHV_{in.}}$
		(Entrée des réactifs à 25°C)	(Entrée des réactifs à 800°C)	
1	950°C / 414 W	47	36	1.315
2	950°C / 367 W	48	36	1.291
3	950°C / 257 W	57	39	1.180
4	800°C / 281 W	54	36	1.187

Le rapport  $LHV_{out}/LHV_{in}$  dans le tableau 4.9 prend en considération le  $CH_4$  non converti à la sortie du reformeur. De plus, le rapport des LHV de la ligne #4 est supérieur à la ligne #3 à conversion similaire. D'ordre général, un grand apport de puissance Joule favorise des ratios  $H_2/CO$  supérieurs à la sortie du reformeur.

## 4.6 Essais expérimentaux avec une laine d'acier inoxydable de grade 316L. Étude d'un changement de la nature du catalyseur.

Il a été démontré que le passage d'un courant électrique direct au travers du lit d'acier permettait un gain de conversion significatif pour le reformage par rapport à l'utilisation seule d'une source de chaleur conventionnelle (le four). La dissipation thermique par effet Joule mène à la formation de points chauds très intenses entre les fibres d'acier pouvant améliorer fortement la performance du reformeur. Afin de mieux évaluer le rôle des points chauds, la laine d'acier carbone *Bulldog*® a été remplacée par une laine d'acier inoxydable 316L de morphologie similaire. L'utilisation de l'acier inoxydable permet aussi de vérifier l'effet d'un changement de la nature de la surface sur les réactions d'oxydoréduction qui sont essentielles à de bonnes performances de reformage.

À noter que l'acier 316L est un acier austénique ( $\gamma$ ) alors que l'acier carbone *Bulldog*® est un acier ferritique ( $\alpha$ ). Toutefois, lorsqu'opéré à haute température (supérieure à 911°C), il peut y avoir transition également pour la laine *Bulldog*® de Fe- $\alpha$  à Fe- $\gamma$ , bien que ceci n'a pas été caractérisé au cours du projet. Il a été rapporté dans la section 3.5 que la laine *Bulldog*® a un

pourcentage moyen de C de 0.36%. Selon le diagramme de phase ci-dessous (figure 4.23), pour un tel pourcentage de C, la transition complète de l'acier ferritique + perlite vers une solution austénique peut théoriquement s'effectuer pour une température supérieure à 825°C.

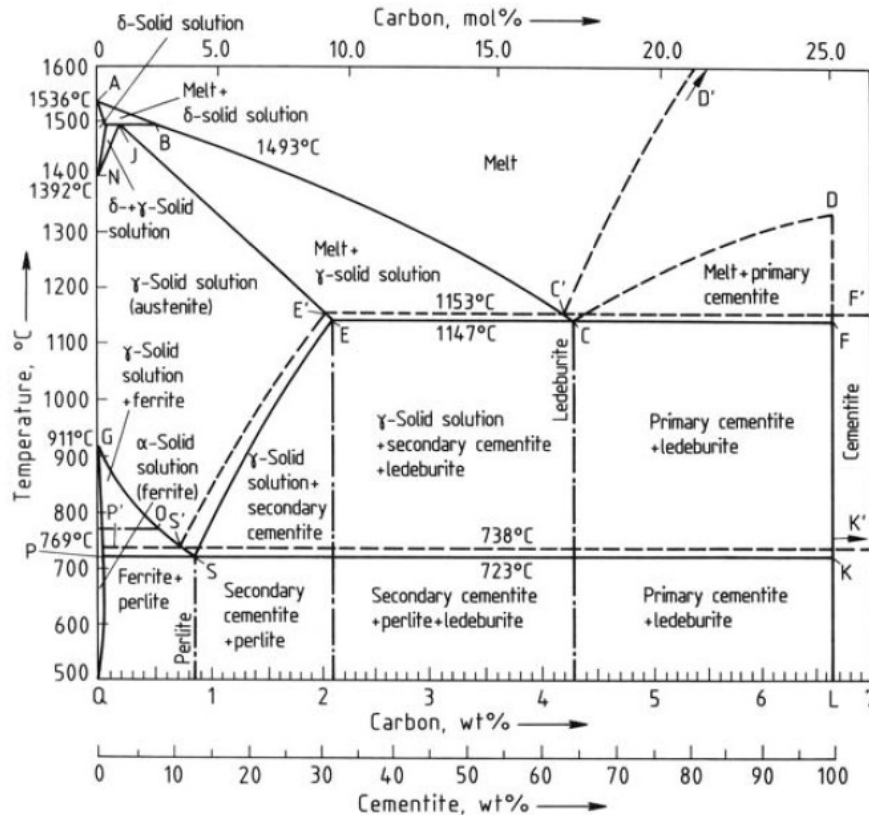


Figure 4.23 : Diagramme de phase fer-carbone (cémentite) [39]

La figure suivante (fig. 4.24) présente une comparaison des performances de conversion du  $\text{CH}_4$  à puissance électrique équivalente entre la laine d'acier carbone et l'acier inoxydable. La comparaison est faite à puissance électrique égale afin de prendre en compte la différence de résistivité entre les deux matériaux (la résistivité de l'acier inoxydable est supérieure à celle de l'acier carbone). Toutefois, sous ces conditions les températures d'opération mesurées pour l'acier inoxydable sont supérieures à celle de l'acier carbone. D'une part, la chaleur de réaction endothermique est beaucoup plus élevée dans le cas de l'acier carbone comme la performance de conversion dépasse largement celle de l'acier inoxydable. D'autre part, la résistivité supérieure de l'acier inoxydable peut possiblement mener à la formation de points chauds d'intensité supérieure à ceux formés par la laine bulldog. Bien que la puissance globale du lit catalytique soit équivalente pour les deux essais, la formation de points chauds locaux plus intenses peut affecter la lecture de température.



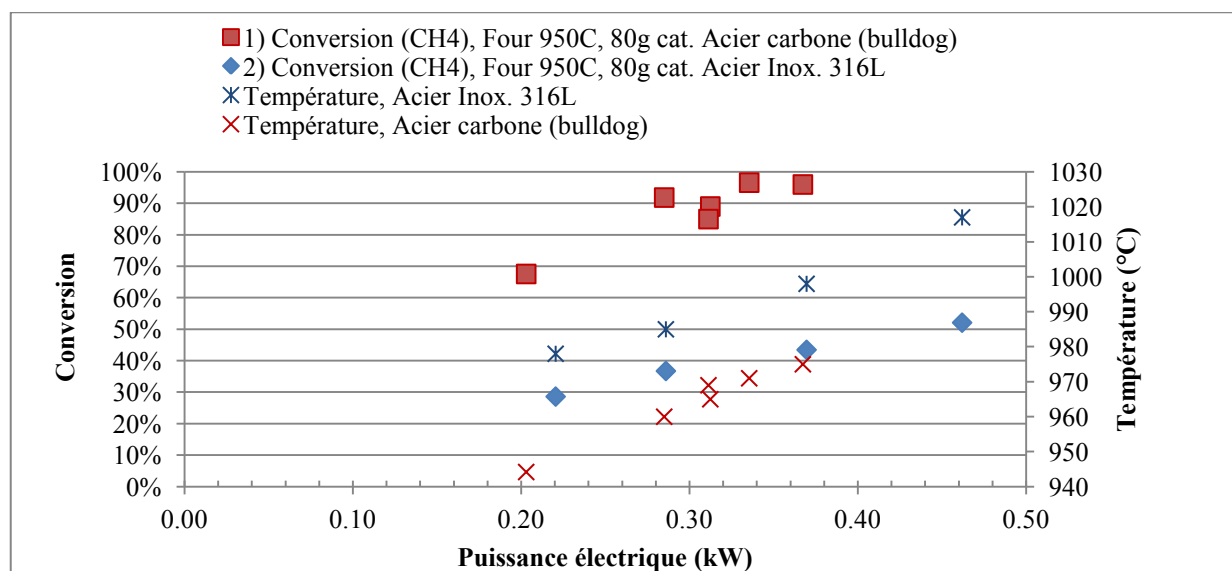


Figure 4.24 : Comparaison de performances entre l'acier carbone et l'acier Inox. 316L. Conversion du CH<sub>4</sub> en fonction de la puissance électrique pour des débits CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=500/ 500/ 50 ml/min, GHSV=788 SL/h/ kg, four préchauffé à 950°C. 1) Acier carbone (Bulldog®), 2) Acier inoxydable 316L.

Les conversions obtenues avec l'acier inoxydable sont largement inférieures aux résultats obtenus avec la laine d'acier carbone. La surface d'acier inoxydable 316L est principalement composée de 67% de Fe, 18% de Cr et 10% de Ni et d'autres éléments traces alors que la laine d'acier carbone est majoritairement composée de Fe (98%). Le nickel présent dans la laine d'acier inox n'a pas un effet positif apparent sur la conversion et il semble que le chrome soit le principal responsable de la faible conversion du CH<sub>4</sub>. Le chrome peut vraisemblablement nuire aux réactions d'oxydoréduction en surface de laine d'acier essentielles au reformage du CH<sub>4</sub> en présence de CO<sub>2</sub>. Le chrome est plus facilement oxydable que le fer, mais aussi plus difficile à réduire. Par exemple, la réduction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par l'hydrogène à 1000°C possède un  $\Delta G=143$  kJ/mol contrairement à  $\Delta G= -15$  kJ/mol pour la réduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à FeO. Comme hypothèse, la présence de chrome en surface peut rendre le fer moins disponible pour le reformage qui est une phase reconnue plus active pour le reformage. Des travaux de caractérisation supplémentaires seraient requis afin de faire la démonstration formelle de cette dernière explication. Néanmoins, ces résultats confirment que la nature et l'état d'oxydation de la surface de la laine d'acier jouent un rôle important dans le reformeur qui va au-delà de la simple formation de points chauds résultants du passage d'un courant électrique.

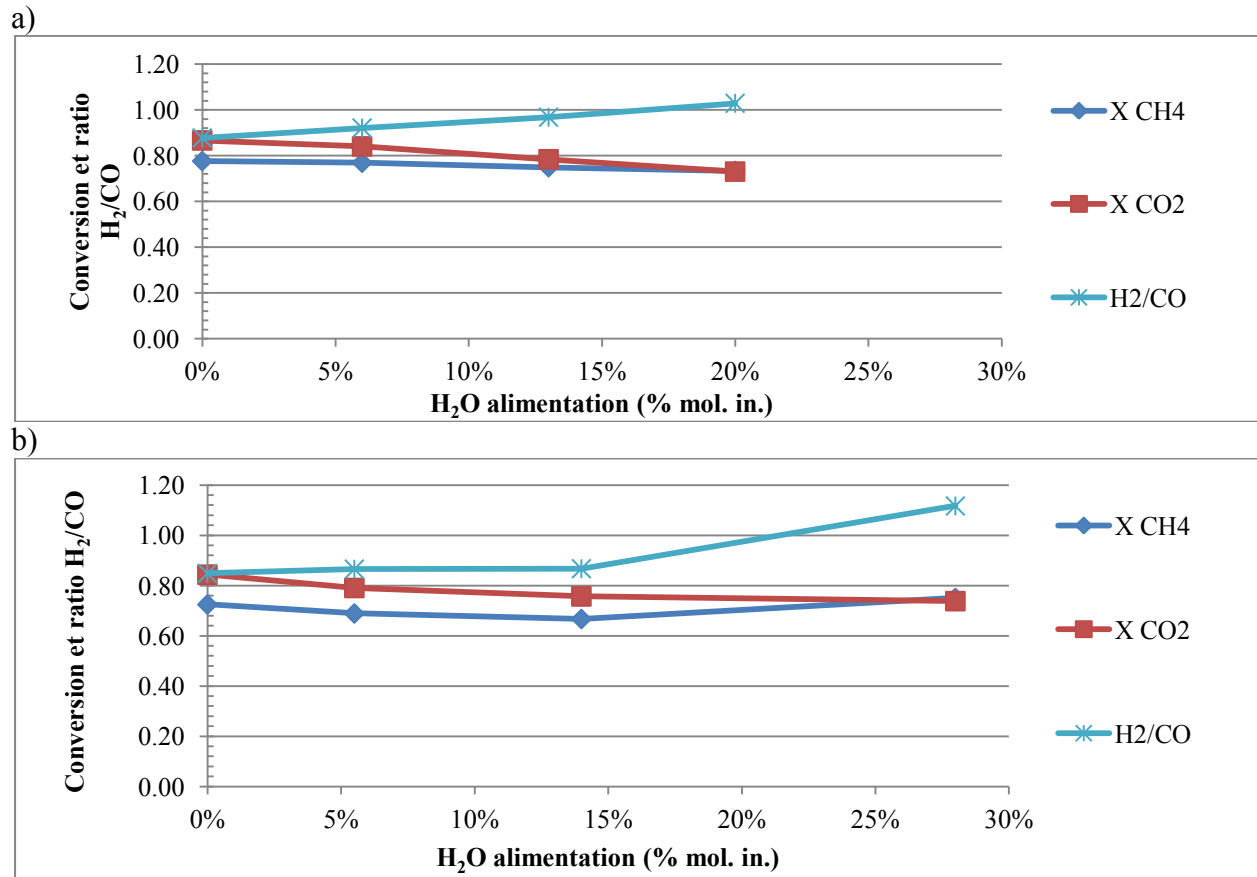
Il est possible de penser naïvement que l'acier inoxydable puisse permettre de pallier au problème d'oxydation avancé menant à une perte de contact avec l'électrode en entrée du reformeur. Cependant, il n'a pas été possible d'opérer le reformeur pour une durée prolongée en présence d'acier inoxydable. Les extrémités du lit d'acier 316L ont aussi été analysées par DRX à la fin de l'expérience (Annexe A). Un gradient de l'état d'oxydation entre l'entrée et la sortie est dépeint par la DRX. Des formations de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  et oxyde de chrome sont aussi observées pour les deux extrémités du lit.

## 4.7 Bi-reformage : Co-injection d' $\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CO}_2$ en présence de $\text{CH}_4$

Des essais avec co-injection de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$  afin de reformer le méthane ont été réalisés (*bi-reforming*). La co-injection d'eau dans le réacteur a initialement pour intérêt de vérifier s'il est possible de favoriser davantage la conversion du  $\text{CH}_4$  à plus grand débit d'alimentation (GHSV supérieur) lorsque le reformeur est opéré à haute température. L'injection d'eau peut aussi favoriser une meilleure sélectivité pour l'hydrogène en déplaçant l'équilibre vers le  $\text{CO}_2$  par rapport à la réaction de RWGS. Il serait possible de diminuer la consommation énergétique du reformeur en remplaçant une proportion du  $\text{CO}_2$  entrant par de la vapeur étant donné que la chaleur de réaction pour le reformage à la vapeur est plus faible que celle du reformage à sec. Une modification de la proportion  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  permettrait aussi un meilleur contrôle du ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  (Annexe C). Toutefois, le présent projet se concentre essentiellement sur le reformage à sec. Un ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  équimolaire a alors été conservé afin de maximiser la quantité de  $\text{CO}_2$  converti.

Tel qu'illustré par la figure 3.4 (section 3.3), l'eau peut être injectée au reformeur #2 de deux façons. Le gaz d'alimentation composé de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$  peut être saturé en vapeur d'eau par un bulleur dont la température peut être contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La conduite d'alimentation vers le reformeur à la sortie du bulleur est chauffée afin qu'il n'y ait pas de condensation avant l'injection dans le réacteur. Le second point d'injection d'eau consiste en une pompe péristaltique reliée à un tube d'injection qui est inséré dans la section supérieure du réacteur afin de pouvoir injecter la vapeur d'eau immédiatement au-dessus de l'électrode

supérieure. Pour ce deuxième point d'injection, le gaz entre en contact avec l'eau seulement à la sortie du lit catalytique. Ce point d'injection est lié avec les résultats de la section 4.4.4 afin de contrer le RWGS se produisant à la sortie du lit d'acier. Les débits de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  sont ajustés afin de conserver un GHSV constant seulement lorsque le gaz d'alimentation est saturé en eau à l'entrée du reformeur. Les figures suivantes montrent deux situations à des débits d'alimentation différents pour lesquelles le % d'eau en entrée du reformeur est augmenté progressivement. À GHSV plus faible (fig. 4.25 a), la puissance électrique est ajustée à la baisse afin d'obtenir une conversion en reformage à sec ( $\%\text{H}_2\text{O} = 0\%$ ) inférieure à 80%. Cela a pour objectif de détecter s'il y a lieu un possible effet positif sur la conversion lors de l'injection de vapeur.



**Figure 4.25 : Effet sur la conversion à ratio d'alimentation constant  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  : 1/ 1/ 0.1 en fonction du % mole entrant d' $\text{H}_2\text{O}$  suite à une saturation du gaz avec 75g (50 $\mu\text{m}$ ) de laine d'acier carbone. Le four est préchauffé à 950°C a) Débit total 1050 ml/min (GHSV= 840 SL/h/kg), P élec. (W)=270-290. Température d'opération 953-959°C. b) Débit total de 1475 $\pm$ 10ml/min (GHSV= 1180 SL/h/kg), P élec. (W)=368-376. Température d'opération 949°C-957°C.**

Les résultats obtenus montrent que pour des conditions d'opération similaires aux résultats de reformage à sec présentés précédemment, l'ajout progressif d'un supplément de vapeur d'eau dans le réacteur ne favorise pas directement la conversion du  $\text{CH}_4$  sous une concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  de 20% molaire ou moins. L'ajout de vapeur permet cependant de réduire la conversion du  $\text{CO}_2$  progressivement et de favoriser la sélectivité pour l'hydrogène. Une diminution de la conversion du  $\text{CO}_2$  peut être attribuable à une diminution du taux de RWGS dans le reformeur suite à l'injection d'eau. Au niveau du bilan, l'erreur sur l'oxygène diminue de 5% à 0%. Au-delà de l'injection de 20% d' $\text{H}_2\text{O}$ , le reformage à la vapeur du  $\text{CH}_4$  est détecté, car le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  analysé à la sortie du reformeur est supérieur à 1. Tout de même, sous ces conditions d'opération de reformage électrique avec laine d'acier, le taux de reformage à sec du  $\text{CH}_4$  prédomine sur le taux de reformage à la vapeur. La majeure partie de l'eau injectée dans le reformeur semble ne

pas réagir sous une concentration de 20% molaire. Une forte oxydation des composantes du reformeur par l'eau se traduirait aussi par une production d'hydrogène supplémentaire, ce qui n'a pas été observé. Lorsque le reformeur est préchauffé à haute température et opéré à haute puissance électrique, il est possible que le taux de conversion du  $\text{CH}_4$  soit davantage limité par un temps de contact avec la surface catalytique non optimal. Cela démontre alors qu'il y a possiblement place à amélioration de la conception du reformeur afin d'améliorer la dynamique de l'écoulement.

Il faut noter que le reformeur a été opéré pendant près de 20 heures sous ces diverses conditions et le catalyseur n'a pas été caractérisé. La saturation du gaz d'alimentation tout en conservant un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  équimolaire résulte en un potentiel oxydant supérieur du gaz qui pourrait compromettre l'opération du reformeur prématurément au-delà de 20 heures d'opération.

Toujours dans l'optique de favoriser la conversion du  $\text{CH}_4$  tout en conservant un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  unitaire, un essai d'injection d'eau dans la partie supérieure du reformeur a été fait. L'injection d'eau au-dessus du catalyseur a pour but de ne pas mener à l'oxydation prématurée du catalyseur, mais aussi de réduire le RWGS dans la partie supérieure du reformeur.

**Tableau 4.10 : Effet de l'injection de vapeur au dessus du lit catalytique à l'aide d'une pompe péristaltique. Le four est préchauffé à 950°C avec une puissance électrique de 290W, température d'opération de 960°C, débits de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2 = 700/700/70$  ml/min, 75g de laine d'acier (GHSV=1176 SL/h/kg)**

<b>Injection de vapeur ml/min (25°C)</b>	<b><math>\text{H}_2/\text{CO}</math></b>	<b>X <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>X <math>\text{CH}_4</math></b>
0	0.86	89%	77%
150	0.89	84%	75%
250	0.93	82%	75%
500	0.87	83%	73%

Un très faible gain sur le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  est observé lorsque la vapeur d'eau est injectée dans le reformeur de cette façon, mais aucun gain de conversion sur le  $\text{CH}_4$  n'a été noté. L'eau injectée ne permet pas un reformage du  $\text{CH}_4$  résiduel à la sortie du catalyseur à même la partie supérieure du tube réactionnel. Une trop grande injection d'eau par la pompe a pour effet de refroidir faiblement la section supérieure du lit d'acier, ce qui entraîne une baisse de la conversion du

CH<sub>4</sub>. Il est à noter que le système d'injection pourrait être amélioré afin de mélanger plus uniformément la vapeur d'eau au gaz reformé.

## 5 Conclusion

Les travaux du présent projet de recherche ont permis de démontrer qu'il était possible de reformer efficacement, avec des rendements près de 100%, le méthane en présence de CO<sub>2</sub> en utilisant un lit catalytique de laine d'acier, peu coûteux à l'achat, activé sous courant électrique. Il a été démontré qu'une source d'électricité renouvelable, l'hydroélectricité, pouvait être utilisée afin de cibler l'apport énergétique sur le catalyseur du reformeur et rehausser significativement le pouvoir de conversion du méthane par rapport à une source de chaleur conventionnelle externe. En se basant sur un bilan énergétique adiabatique, il a été démontré pour un GHSV de 1575 SL/ h/ kg de catalyseur qu'un apport thermique externe (four) de l'ordre de 150 kJ / mole de CH<sub>4</sub> reformé plus un apport électrique (puissance Joule) de 190 kJ / mole de CH<sub>4</sub> reformé permettaient d'effectuer stœchiométriquement le reformage ayant pour principaux produits du CO et du H<sub>2</sub> dans un ratio molaire de 1. Le CH<sub>4</sub> résiduel, accompagne en très faible proportion le gaz final. En absence d'électricité pour un même GHSV (apport thermique externe seulement), au plus 35% de conversion a été obtenu à 1000°C ce qui est lié à un apport énergétique de 580 kJ / mole reformée. Or, l'utilisation d'une puissance Joule ciblée sur la laine d'acier s'est avérée nécessaire à l'atteinte de hauts rendements alors que ce catalyseur possède à la base un faible pouvoir catalytique et une faible surface spécifique ( $\approx 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ).

De plus, ce projet a fait l'étude des paramètres fondamentaux du système de reformage sous courant électrique essentielle à l'évaluation du potentiel industriel de ce dernier concept. Les paramètres étudiés incluent la puissance électrique Joule, la température de préchauffe des gaz, le débit d'alimentation, le ratio d'alimentation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ainsi que la masse et la nature du catalyseur. Les premiers essais ont permis de mettre en évidence l'influence du positionnement (parallèle ou perpendiculaire à l'écoulement gazeux) des fibres conductrices sur l'opération ainsi que le rôle de l'endothermicité de la réaction sur la stabilisation de la dissipation thermique Joule qui est nécessaire à l'atteinte d'un régime d'opération stable ( $\pm 1\%$  de variation sur X CH<sub>4</sub>). L'endothermicité de la réaction permet de contrer la hausse de la résistivité du lit d'acier qui est

proportionnelle à la température et empêche, dans une certaine mesure, la fusion des fibres. Un positionnement parallèle des fibres conductrices, plus uniforme, offre une meilleure stabilité opérationnelle, mais requiert une puissance électrique supérieure à conversion équivalente. Ce résultat fut un premier indicateur de la contribution importante des points chauds formés lors du passage de l'électricité en lien avec les rendements de conversion obtenus.

Par la suite, il a été montré que la robustesse du procédé repose sur le contrôle précis des paramètres d'opération permettant de préserver l'intégrité de la structure catalytique essentielle à la conduction du courant. Pour minimiser le taux d'oxydation de la laine d'acier par le  $\text{CO}_2$ , le reformeur doit être opéré préférentiellement à haute température ( $> 925^\circ\text{C}$ ) afin d'activer la décomposition du  $\text{CH}_4$ . En absence de  $\text{CH}_4$ , il a été possible d'oxyder complètement en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  le lit catalytique à l'intérieur d'une plage d'opération de 105 minutes. La pression partielle du  $\text{CO}_2$  à l'entrée du lit d'acier doit être réduite de façon optimale et cela peut être accompli par une baisse du ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  légèrement sous l'unité. Le ratio d'alimentation doit être de l'ordre de 0.8 pour une conversion inférieure à 50% et de l'ordre de 0.9 à 0.95 pour une conversion supérieure à 60%. Cependant, le ratio d'alimentation peut être ajusté à la hausse si une accumulation de carbone est détectée (par bilan) suite au craquage du  $\text{CH}_4$ . L'ajustement de la puissance Joule permet également de contrôler la décomposition du  $\text{CH}_4$ . Autrement, l'accumulation de carbone peut mener ultimement à la formation de carbures de fer susceptible d'affecter la structure du lit d'acier. L'opération du reformeur électrique consiste donc à trouver un équilibre entre la puissance Joule appliquée au catalyseur, le ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  et le GHSV afin de minimiser le taux d'oxydation tout en évitant la formation de carbone par craquage thermique du méthane.

Suite à la caractérisation du lit d'acier en lien avec les résultats de conversion, il a été formulé comme hypothèse que les réactions d'oxydoréduction (liées aux proportions  $\text{Fe}/\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à la surface de la laine d'acier faible en carbone étaient essentielles aux bonnes performances du reformeur. Cet aspect a été confirmé en remplaçant la laine d'acier doux par une laine d'acier inoxydable 316 avec des fibres de mêmes dimensions. Il a été démontré que l'acier faible en carbone était beaucoup plus actif pour le reformage à sec que l'acier inoxydable. À puissance équivalente et température supérieure à  $970^\circ\text{C}$ , une conversion de 97% a été atteinte avec la laine

d'acier contrairement à 45% pour l'acier inoxydable. La surface catalytique joue un rôle important qui va au-delà de la formation des points chauds lors du passage du courant électrique au cœur du reformeur.

Un essai prolongé a également été effectué afin de mieux évaluer la robustesse du procédé. Cet essai a permis de confirmer qu'une laine d'acier pouvait être opérée pendant plus de 200 h *on stream*. Bien que le catalyseur fût sujet à se désactiver progressivement par oxydation (-15 à -25%/ jour en termes de conversion) en présence d'un ratio d'alimentation équimolaire, il a été montré qu'il était possible de régénérer l'activité catalytique en abaissant simplement le ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  pendant un certain temps. Les périodes de régénération ont été effectuées avec un ratio d'alimentation de 0.8 à 0.9, ce qui a permis généralement de faire passer la conversion de 25% à 90% alors qu'un ratio de 0.95 a permis après 160 heures d'opération de stabiliser le reformeur à 65% de conversion.

Finalement, la réaction de RWGS ainsi que la réaction inverse de Boudouard dans le reformeur sous courant électrique ont été étudiées. De plus, quelques essais de *Bi-reforming* (co-injection de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en présence de  $\text{CH}_4$ ) ont été réalisés. L'injection d'eau en faible quantité n'a pas permise de rehausser significativement la conversion du  $\text{CH}_4$  à haute température, mais a rehaussé la sélectivité pour l'hydrogène en contrant le RWGS.

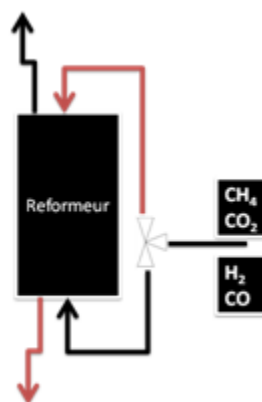
Tous les essais accomplis lors de ce projet de recherche ont mené à un approfondissement des connaissances du système de reformage sous courant électrique. Le chauffage direct du catalyseur par effet Joule permet l'atteinte de bons rendements de conversion, mais requiert encore des travaux d'optimisation afin de confirmer son potentiel industriel. Quelques pistes de recherche supplémentaires ont également été proposées (voir section suivante).



## 5.1 Recommandations

Les recommandations suivantes incluent une discussion sur des pistes de recherche qui ont été suggérées au courant du projet, mais qui n'ont pas été complétées.

Tel que mentionné au fil de la discussion, l'un des principaux défis lors de l'opération prolongée du reformeur sous courant électrique consiste à réduire le taux d'oxydation du catalyseur de fer par le  $\text{CO}_2$ . Un équilibre d'oxydoréduction doit être conservé sur toute la longueur du lit catalytique afin de préserver la structure qui est essentielle au passage du courant électrique. Autrement, la formation d'un gradient d'oxydation des fibres entre l'entrée, là où la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est supérieure, et la sortie du reformeur peut être problématique. Or, il pourrait être envisageable de minimiser l'oxydation au niveau des sections de catalyseurs situées à l'entrée du reformeur en alternant périodiquement la direction du gaz d'alimentation. Le syngaz produit, présent en plus grande concentration à la sortie du catalyseur pourrait servir d'agent réducteur afin de régénérer la portion oxydée du lit. Une alternance de la direction du gaz dans le reformeur pourrait augmenter la durée de vie du catalyseur ainsi que la tolérance du système à des pressions partielles entrantes de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  supérieures. Toutefois, il serait tout de même nécessaire de caractériser l'effet des cycles de régénération multiples sur la structure des fibres. De plus, une telle opération requiert au niveau industriel une stratégie de contrôle complexe pouvant se rapprocher des procédés CLC, CLDR ou CLSR ([35-38]). Cela nécessite un suivi continu de la performance du système afin de déterminer la durée des cycles d'inversion considérant que la configuration du lit d'acier est difficilement prévisible. L'opération d'inversion de l'écoulement pourrait également se complexifier davantage si le reformeur devait être dédoublé (plusieurs modules).



**Figure 5.1 : Alternance du sens de l'écoulement du gaz d'alimentation en cours d'opération du reformeur et /ou coinjection de syngaz à l'entrée.**

D'autre part, une simple injection additionnelle de gaz de synthèse ( $H_2$  et  $CO$ ) en faible proportion (de l'ordre de 10-20% vol.) au gaz d'alimentation riche en  $CH_4$  et  $CO_2$  pourrait atténuer significativement l'oxydation à l'entrée. La présence de  $CO$  et/ou d' $H_2$  dans le mélange d'alimentation aurait pour effet de ralentir la formation de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) à l'entrée du lit catalytique. Cependant, l'effet de telles conditions d'opération sur la performance globale de conversion du reformeur doit être testé. Il est parfois rapporté que l'adsorption d'hydrogène, par exemple à la surface du nickel, peut contribuer à ralentir la cinétique de la réaction [21, 53], ce qui aurait pour effet d'augmenter le dimensionnement du reformeur. À plus grande échelle, de telles conditions d'opération seraient réalisables par l'installation à la sortie du reformeur d'un système de séparation membranaire. Une partie du gaz non convertie pourrait également être recyclé et brûlé afin de préchauffer le reformeur à l'image des systèmes existants ATR industriels. Il en ressort que la complexité du système membranaire et les équipements connexes seraient à détailler. En aval du reformeur, le contrôle du système membranaire serait dépendant de la conversion du reformeur. Néanmoins, un système membranaire offre une option intéressante permettant d'ajuster physiquement le ratio  $H_2/CO$  produit à la sortie du reformeur pouvant être dirigé vers une étape de synthèse. L'excédant en  $CO$  ou  $H_2$  serait simplement utilisé comme agent réducteur afin de stabiliser le catalyseur à l'entrée du reformeur ou encore consommé pour la préchauffe du reformeur.

Un autre aspect qui n'a pas été étudié lors de ce projet de recherche est l'utilisation de gaz *réels* à traiter, typiques de l'industrie de la gazéification. Ces essais impliqueraient de vérifier l'impact de plusieurs contaminants présents dans l'affluent. Par exemple, la présence de composés soufrés pourrait nuire à l'activité catalytique de la laine d'acier. La validation du système étudié dans ce projet en présence de divers contaminants permettrait de compléter le potentiel industriel de la technologie.

Une autre approche qui pourrait également être abordée est le développement d'un catalyseur plus performant pouvant être inséré dans le réacteur de reformage sous courant électrique. Cette approche viserait par exemple à ajouter sur la surface de la laine d'acier des particules catalytiques sphériques. Entre autres, une surface plus performante permettrait de réduire la demande en puissance Joule via une baisse de l'intensité requise des points chauds formés lors du passage de l'électricité. Toutefois, un grand travail d'optimisation des méthodes de préparation du catalyseur serait attendu afin de minimiser les coûts de production. De plus, un tel système devrait être optimisé afin d'être stable thermiquement lorsqu'opéré sous courant électrique. Toute avenue d'amélioration de la surface catalytique faisable techniquement serait bénéfique. L'amélioration de la configuration du catalyseur, est aussi un aspect critique qui pourrait être la clé à l'avancement du concept de reformage sous courant électrique. Par exemple, l'utilisation d'un monolithe catalytique pourrait être bénéfique et éliminer du même coup le besoin de mobilité des électrodes.

Finalement, des modifications au niveau de la conception même du réacteur, c'est-à-dire de la géométrie, pourraient être apportées afin de rehausser l'efficacité énergétique de ce dernier. À plus grande échelle, la conception d'un reformeur modulaire serait envisageable. La modélisation du procédé et la compréhension détaillée de la dynamique du système pourraient mener ultimement à la mise en place d'une unité industrielle.

# Liste des références

- [1] Aresta, M. (2010) Carbon dioxide as chemical feedstock. John Wiley & Sons, 381pp.
- [2] SBS (2012). Factbox: Carbon taxes around the world.  
<http://www.sbs.com.au/news/article/1492651/Factbox-Carbon-taxes-around-the-world>
- [3] B. Mitchell, J. Van Ham. (2008).Canada's CO<sub>2</sub> capture & storage technology roadmap  
CANMET energy technology center, Alberta, Canada
- [4] Amin Taheri Najafabadi (2013). CO<sub>2</sub> chemical conversion to useful products: An engineering insight to the latest advances toward sustainability. *International Journal of Energy Research*, volume 37, numéro 6, p. 485.
- [5] Börjesson, P. et Tufvesson, L. M. (2011). Agricultural crop-based biofuels – resource efficiency and environmental performance including direct land use changes. *Journal of Cleaner Production*, volume 19, numéro 2–3, p. 108-120.
- [6] Kaushal, P. et Tyagi, R. (2012). Steam assisted biomass gasification—an overview. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, volume 90, numéro 4, p. 1043.
- [7] Babu, S. P. (2002). Biomass gasification for hydrogen production—process description and research needs. Revised draft (Oct. 29, 2002). IEA, Gas Technology Institute, IL, USA
- [8] Ebert, J. (2008). Syngas 101. Biomass magazine.  
<http://www.biomassmagazine.com/articles/1399/syngas-101> (page consultée janvier 2014)
- [9] Zhou, C., Zhang, L., Swiderski, A., Yang, W. et Blasiak, W. (2011). Study and development of a high temperature process of multi-reformation of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> for remediation of greenhouse gas. *Energy*, volume 36, numéro 9, p. 5450-5459.
- [10] Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y. et Dai, X. (2011). CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by plasma - Challenges and opportunities. *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 37, numéro 2, p. 113-124.
- [11] Teuner, ST. C., Neumann, P., & Von Linde, F. (2001). The calcor standard and calcor economy processes. Oil Gas European Magazine, 45.
- [12] Labrecque, R., Laflamme, C.B., Petitclerc, M., (2006). Electrical heating reactor for gas phase reforming. United States Patent Application Publication, US 2006/0124445 A1.
- [13] Labrecque, R. et Lavoie, J. (2011). Dry reforming of methane with CO<sub>2</sub> on an electron-activated iron catalytic bed. *Bioresource technology*, volume 102, numéro 24, p. 11244-11248.
- [14] Fan, M., Abdullah, A. Z. et Bhatia, S. (2009). Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. *ChemCatChem*, volume 1, numéro 2, p. 192-208.

- [15] Wang, S., Lu, G. Q. et Millar, G. J. (1996). Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: a State of the Art. *Energy Fuels*, volume 10, numéro 4, p. 896-904.
- [16] Sasaki, K. (2003). Equilibria in fuel cell gases I. Equilibrium compositions and reforming conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 150, numéro 7,
- [17] Edwards, J. H. et Maitra, A. M. (1995). The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, volume 42, numéro 2-3, p. 269-289.
- [18] Fraenkel, D., Levitan, R. et Levy, M. (1986). A solar thermochemical pipe based on the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1:1) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 11, p. 267-277.
- [19] Tomishige, K., Matsuo, Y., Yoshinaga, Y., Sekine, Y., Asadullah, M. et Fujimoto, K. (2002). Comparative study between fluidized bed and fixed bed reactors in methane reforming combined with methane combustion for the internal heat supply under pressurized condition. *Applied Catalysis A: General*, volume 223, numéro 1-2, p. 225-238.
- [20] Solymosi, F. (1991). The bonding, structure and reactions of CO<sub>2</sub> adsorbed on clean and promoted metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis*, volume 65, numéro 3, p. 337-358.
- [21] Erdohelyi, A., Cserenyi, J. et Solymosi, F. (1993). Activation of CH<sub>4</sub> and Its Reaction with CO<sub>2</sub> over Supported Rh Catalysts. *Journal of Catalysis*, volume 141, numéro 1, p. 287-299.
- [22] Enger, B. C., Lødeng, R. et Holmen, A. (2012). On the nature of elementary reactions from methane to hydrogen over transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 37, numéro 13, p. 10418-10424.
- [23] Rostrup-Nielsen, J. R. (1993). Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, volume 18, numéro 4, p. 305-324.
- [24] Kodama, T., Koyanagi, T., Shimizu, T. et Kitayama, Y. (2001). CO<sub>2</sub> Reforming of Methane in a Molten Carbonate Salt Bath for Use in Solar Thermochemical Processes. *Energy Fuels*, volume 15, numéro 1, p. 60-65.
- [25] Zhang, J., Wang, H. et Dalai, A. K. (2008). Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis A: General*, volume 339, numéro 2, p. 121-129.
- [26] Kodama, T., Shimizu, T., Satoh, T., Nakata, M. et Shimizu, K. -. (2002). Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite redox system. *Solar Energy*, volume 73, numéro 5, p. 363-374.
- [27] Gokon, N., Oku, Y., Kaneko, H. et Tamaura, Y. (2002). Methane reforming with CO<sub>2</sub> in molten salt using FeO catalyst. *Solar Energy*, volume 72, numéro 3, p. 243-250.
- [28] Jankhah, S., Abatzoglou, N. et Gitzhofer, F. (2008). Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments' production. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 33, numéro 18, p. 4769-4779.

- [29] De Oliveira-Vigier, K., Abatzoglou, N. et Gitzhofer, F. (2005). Dry-reforming of ethanol in the presence of a 316 stainless steel catalyst. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, volume 83, numéro 6, p. 978-984.
- [30] Blanchard, J., Oudghiri-Hassani, H., Abatzoglou, N., Jankhah, S. et Gitzhofer, F. (2008). Synthesis of nanocarbons via ethanol dry reforming over a carbon steel catalyst. *Chemical Engineering Journal*, volume 143, numéro 1-3, p. 186-194.
- [31] Firsova, A. A., Tyulenin, Y. P., Khomenko, T. I., Korchak, V. N. et Krylov, O. V. (2003). Methane Reforming with Carbon Dioxide on Cobalt-Containing Catalysts. *Kinetics and Catalysis*, volume 44, numéro 6, p. 819-826.
- [32] Li, Y., Li, D. et Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. *Catalysis Today*, volume 162, numéro 1, p. 1-48.
- [33] Tibbetts, G. G. (1983). Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes. *Applied Physics Letters*, volume 42, numéro 8, p. 666-668.
- [34] Jankhah, S., Abatzoglou, N., Gitzhofer, F., Blanchard, J. et Oudghiri-Hassani, H. (2008). Catalytic properties of carbon nano-filaments produced by iron-catalysed reforming of ethanol. *Chemical Engineering Journal*, volume 139, numéro 3, p. 532-539.
- [35] Bhavsar, S., Najera, M. et Vesper, G. (2011). Evaluation of iron based oxygen carriers for chemical looping dry reforming. Dans *11AICHE - 2011 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*
- [36] Najera, M., Solunke, R., Gardner, T. et Vesper, G. (2011). Carbon capture and utilization via chemical looping dry reforming. *Chemical Engineering Research and Design*, volume 89, numéro 9, p. 1533-1543.
- [37] Bhavsar, S., Najera, M. et Vesper, G. (2012). Chemical Looping Dry Reforming as Novel, Intensified Process for CO<sub>2</sub> Activation. *Chemical Engineering & Technology*, volume 35, numéro 7, p. 1281-1290.
- [38] Hacker, V. (2003). A novel process for stationary hydrogen production: The reformer sponge iron cycle (RESC). *Journal of Power Sources*, volume 118, numéro 1-2, p. 311-314.
- [39] Oeters, F., Ottow, M., Senk, D., Beyzavi, A., Güntner, J., Lungen, H. B., Koltermann, M. et Buhr, A. (2000). Iron, 1. Fundamentals and Principles of Reduction Processes. Dans . Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
- [40] Abanades, S. et - Villafan-Vidales, I. - *CO<sub>2</sub> valorisation based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO thermochemical redox reactions using concentrated solar energy*- 598 p.
- [41] Abuluwefa, H., Guthrie, R. et Ajersch, F. (1997). *Oxidation of low carbon steel in multicomponent gases: Part I. Reaction mechanisms during isothermal oxidation*. Springer Boston, 1633-1641 p.

- [42] Longbottom, R. et Kolbeinsen, L. (2008). Iron ore reduction with CO and H<sub>2</sub> gas mixtures-thermodynamic and kinetic modelling. *New direct reduction (DR)*,
- [43] Yadav, T., Miremadi, B. (2001). Processes for electrically activated transformation of chemical and material compositions. United States Patent Application Publication, US 2001/0000889 A1.
- [44] Miremadi, B., Yadav, T., Zhang, J. Z. et Falconer, J. L. (2000). Low-temperature hydrogen production using electrically activated catalysts. *Chemical Communications*, numéro 19, p. 1875-1876.
- [45] Zhou, L., Guo, Y., Yagi, M., Sakurai, M. et Kameyama, H. (2009). Investigation of a novel porous anodic alumina plate for methane steam reforming: Hydrothermal stability, electrical heating possibility and reforming reactivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 34, numéro 2, p. 844-858.
- [46] Guo, Y., Zhou, L. et Kameyama, H. (2011). Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, volume 168, numéro 1, p. 341-350.
- [47] Guo, Y., Li, H., Jia, L. et Kameyama, H. (2011). Trace Ru-doped anodic alumina-supported Ni catalysts for steam reforming of kerosene: Activity performance and electrical-heating possibility. *Fuel Processing Technology*, volume 92, numéro 12, p. 2341-2347.
- [48] Guo, Y., Li, H. et Kameyama, H. (2011). Steam reforming of kerosene over a metal-monolithic alumina-supported Ru catalyst: Effect of preparation conditions and electrical-heating test. *Chemical Engineering Science*, volume 66, numéro 23, p. 6287-6296.
- [49] Terrien, P., Bioteau, C., Pedarre, P. et Bernadette, S. (2000). *Acier inoxydable ferritique utilisable pour la production de laine d'acier*. EP 0 773 306 B1, Europe,
- [50] Koretsky, M. D., Amatore, D., Barnes, C., & Kimura, S. (2008). Enhancement of student learning in experimental design using a virtual laboratory. *Education, IEEE Transactions on*, 51(1), 76-85.
- [51] Lawrence H. Van Vlack. (1980). *Elements of Materials Science and Engineering*, Addison-Wesley Publishing Co., 4ième édition, p. 154.
- [52] Labrecque, R. Laflamme, C. B. (2006). A New Approach for the Production of Syngas Based on Efficient Use of Electricity. 56th Canadian Chemical Engineering Conference, Sherbrooke (QC), Canada, Octobre 15-18.
- [53] Avetisov, A. K., Rostrup-Nielsen, J. R., Kuchaev, V. L., Bak Hansen, J. -, Zyskin, A. G. et Shapatina, E. N. (2010). Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 315, numéro 2, p. 155-162.





# Annexe A : analyses supplémentaires sur la laine d'acier avant-réaction.

## Laine d'acier carbone *Bulldog*

La figure 1 montre le patron de diffraction de la laine d'acier carbone *Bulldog* obtenu avec l'appareil et paramètres d'acquisition décrit dans la section 3.4. Lors de la préparation des échantillons, les fibres de laine d'acier sont coupées en plus petits morceaux à l'aide de ciseaux puis ensuite broyées. Les analyses DRX effectuées lors de ce projet sont qualitatives seulement et ont pour but l'identification des phases présentes dans la laine d'acier. La présence initiale des oxydes à la surface de laine n'est pas détectée sur le patron de diffraction avant-réaction.

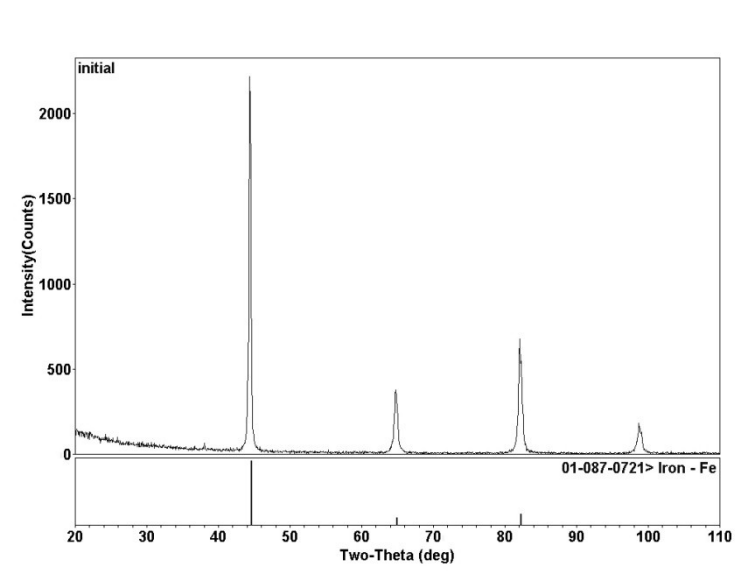
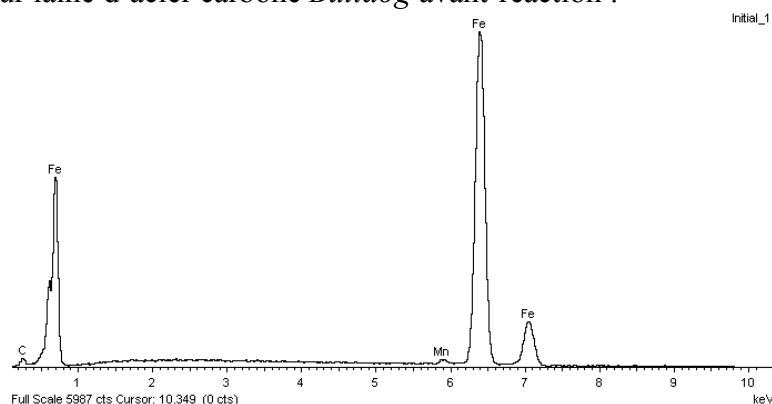
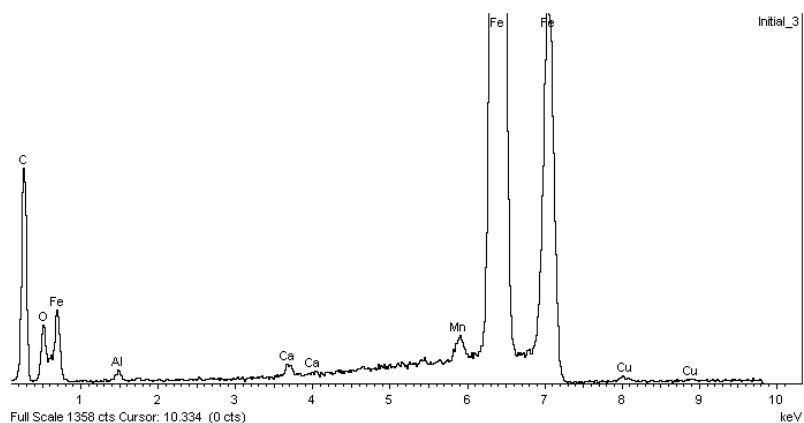


Figure 1 : Patron de diffraction de la Laine d'acier bulldog® initiale avant réaction.

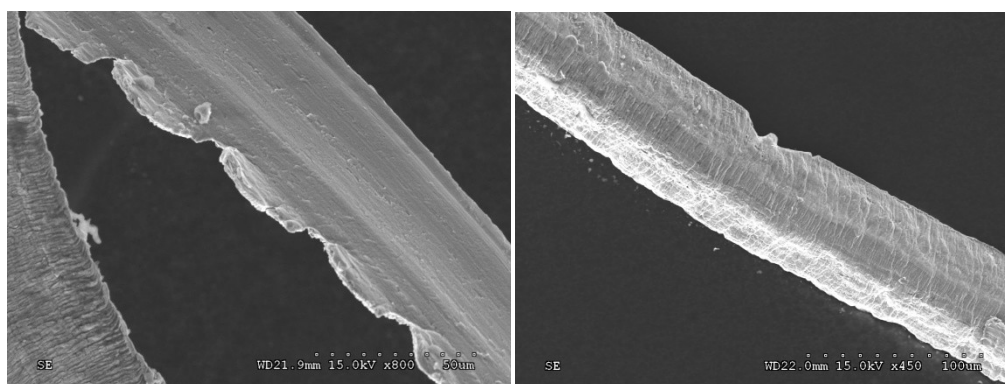
Analyse EDXS sur laine d'acier carbone *Bulldog* avant-réaction :





**Figure 2 : Analyse EDXS sur la laine d'acier Bulldog avant-réaction. Le spectre initial 3 (bas) est pris à plus fort grossissement.**

Photos supplémentaires prises par VPSEM de la laine d'acier *Bulldog* 50 $\mu$ m : Ces photos montrent la différence de texture des deux côtés de la fibre.



**Figure3 : Laine d'acier carbone Bulldog.**

## BET

L'analyse BET révèle principalement que le catalyseur de laine d'acier n'est pas poreux, c'est-à-dire que sa surface spécifique est faible. Une surface spécifique de l'ordre de 1 m<sup>2</sup>/g est obtenue. De plus, les résultats de l'analyse sont plus ou moins fiables. Deux rapports de calcul BET ont été faits. Un premier rapport a été fait avec une méthode « usuelle » à 5 points et un second rapport avec une méthode « low surf ». La méthode « low surf » est calibrée à partir d'un standard moins poreux et trace la courbe d'adsorption isotherme pour de plus faibles valeurs de pression relatives P/P<sub>0</sub>. Dans les deux cas, le logiciel de *micromeritics* affichait des erreurs pour la validation des rapports.

Tableau 1 : Résumé des deux rapports d'analyse BET

Méthode d'analyse	Single point (m <sup>2</sup> /g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	C	Qm (cm <sup>3</sup> /g STP)	Coeff. De correlation
Méthode conventionnelle	0.56	0.93	1.74	7.95	0.21	0.93
Méthode Low-surf	0.39	1.78	9.86	2.78	0.41	0.63

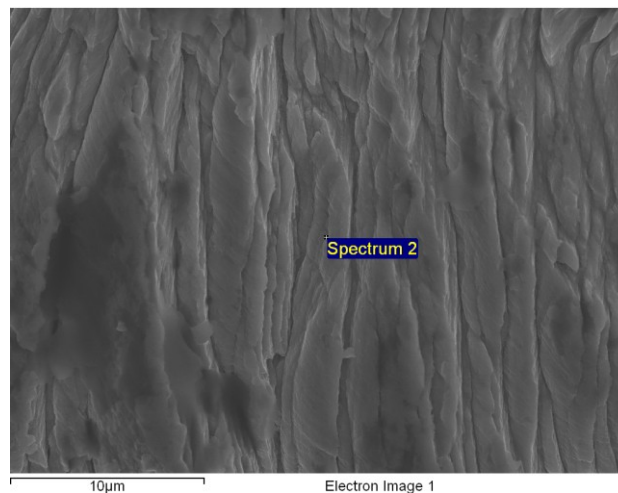
La surface BET mesurée d'environ 1 m<sup>2</sup>/g correspond approximativement à la surface qu'aurait une fibre de calibre No.0 en assumant une forme cylindrique d'un diamètre de 50 µm et une densité de 7.87 g/cm<sup>3</sup>. La surface d'un tel cylindre de laine d'acier correspond à **1.017 m<sup>2</sup>/g**. Ainsi, on peut assumer que notre laine d'acier est un catalyseur « 2D », non poreux.

## Laine d'acier inoxydable 316L

Une analyse EDXS a également été réalisée sur la laine d'acier inoxydable 316L (section 4.6).

Tableau2 : Analyse EDX, SS 316L

Element	Weight%	Atomic%
C K	11.43	35.70
O K	2.77	6.50
Si K	0.45	0.60
Cr K	15.34	11.07
Mn K	1.74	1.19
Fe K	57.49	38.62
Ni K	8.48	5.42
Mo L	2.31	0.90
Totals	100.00	



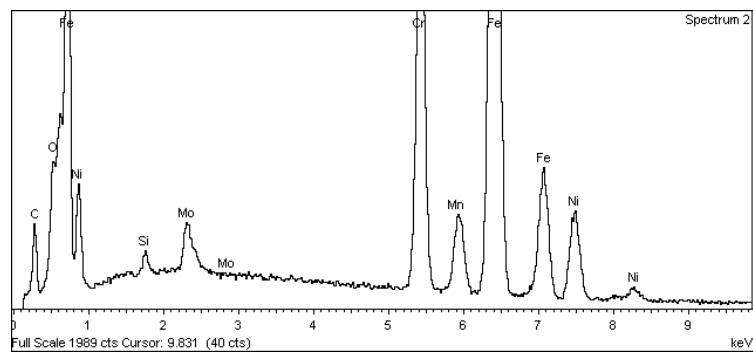


Figure 4 : Spectre EDX pour haut) image correspondante au spectre EDX de SS 316L, bas) spectre EDX SS316L



Figure 5 : Rugosité, morphologie typique observée sur certaines fibres d'acier

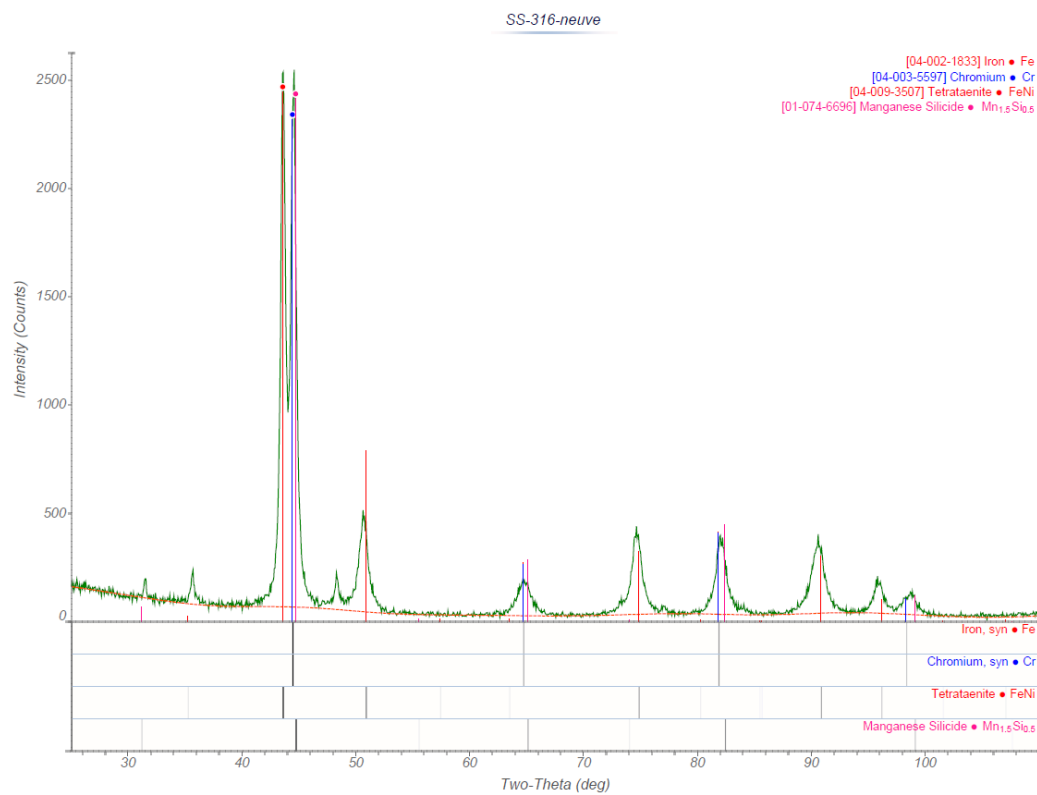
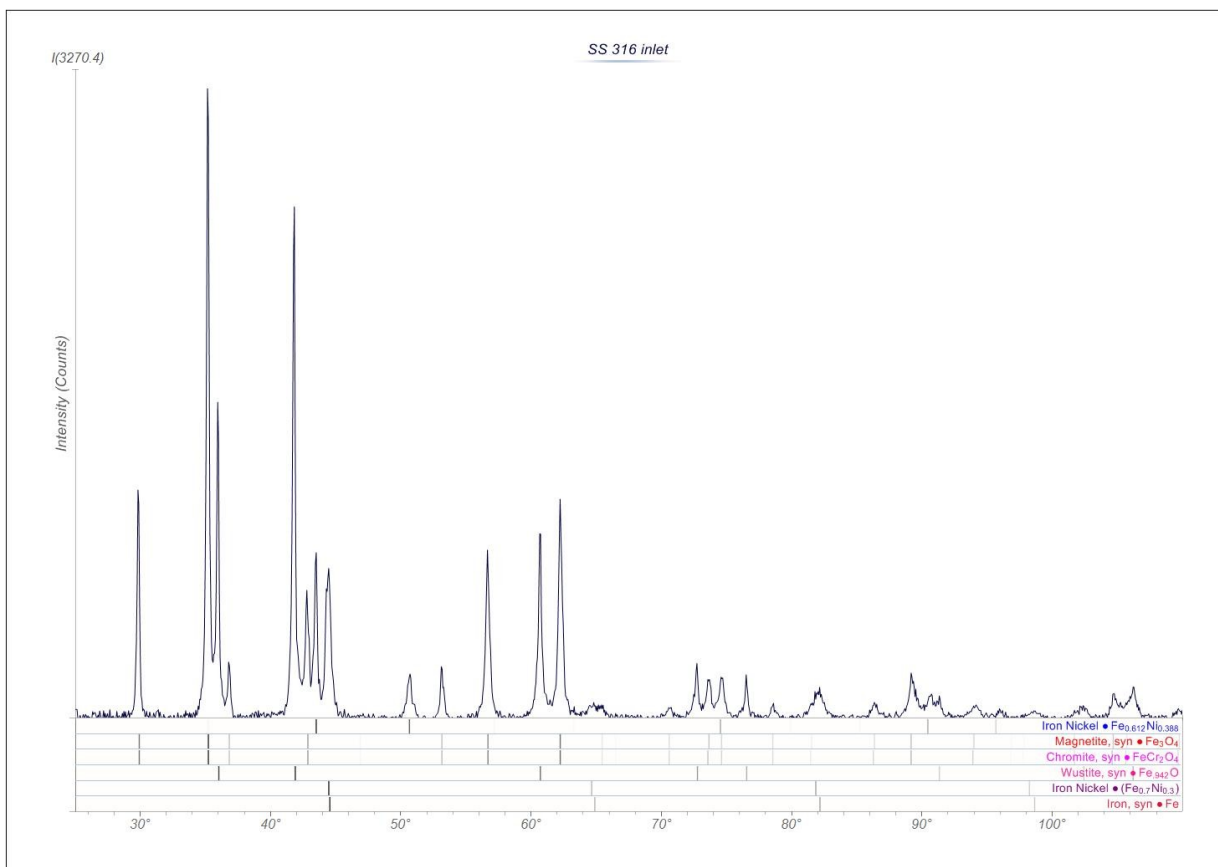
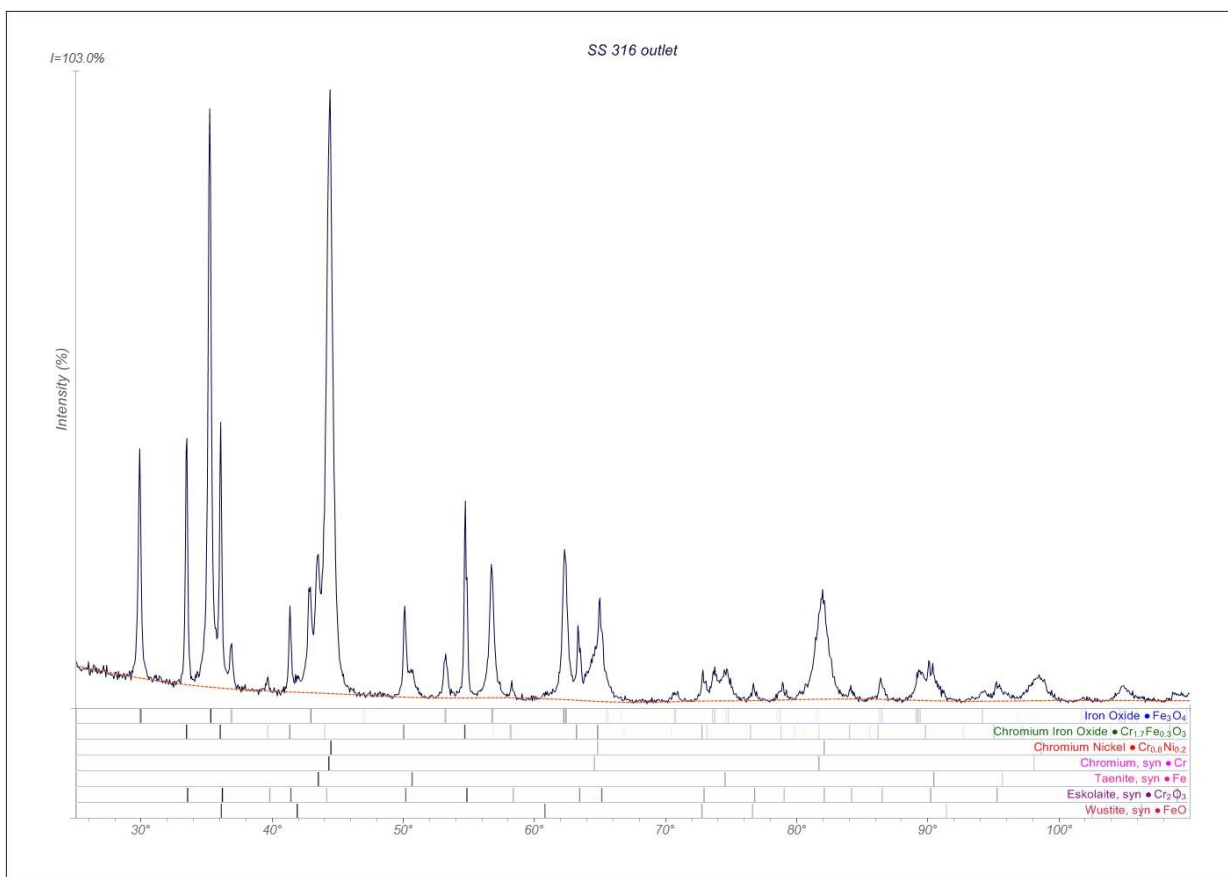


Figure 4 : Patrons de DRX ; Laine d'acier inoxydable SS 316L avant réaction.

Les patrons de diffraction de la laine d'acier inoxydable 316L post-réaction correspondant aux essais expérimentaux qui ont été discutés dans la section 4.6 sont les suivants :





**Figure 5 : Patron de diffraction (DRX) de l'acier inox. 316L (section 4.6) après réaction. Tel que discuté, à l'entrée et à la sortie montrent des oxydes de fer et des oxydes de chrome.**

## Annexe B : courbes de calibration

Les courbes de calibration suivantes ont été utilisées pour la quantification des gaz à l'entrée et à la sortie du reformeur.

La quantification par GC de l'éthylène et de l'acétylène est faite à partir de la courbe de calibration du CO<sub>2</sub>. De plus, les hydrocarbures C<sub>3</sub>+ sont quantifiés à partir de la courbe de calibration du propane alors qu'il est connu que le facteur de réponse donné par le FID est proportionnel à la masse moléculaire :

Jones, F., *Estimation of Flame-ionization Detector Relative Response Factors for Oligomers of Alkyl and Aryl Ether Polyethoxylates using the Effective Carbon Number Concept*. Journal of Chromatographic Science, 1998. **36**: p. 223-226.

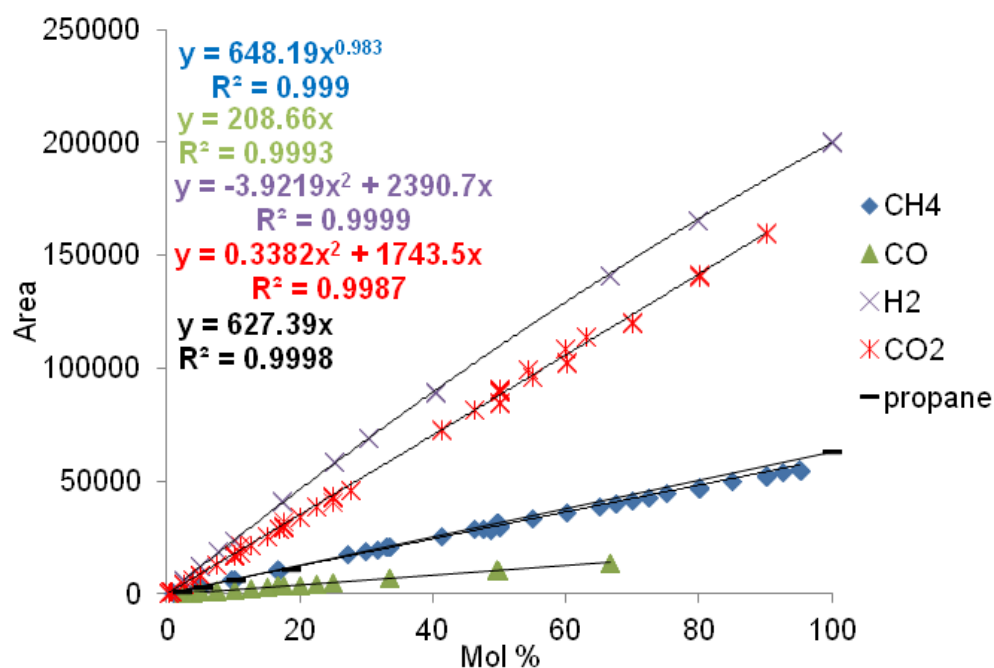


Figure 8 : Courbe de calibration du GC en ligne 456

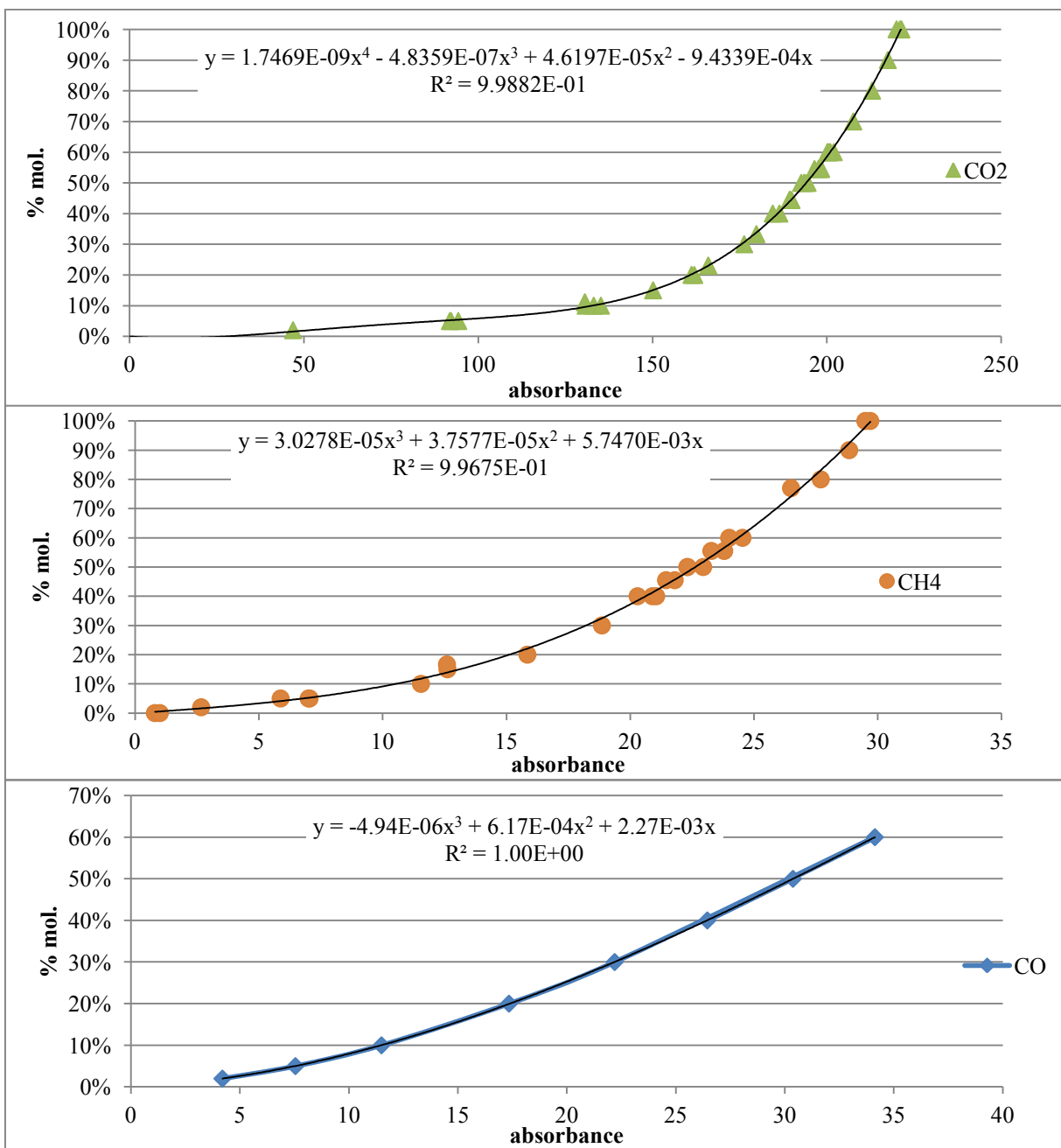


Figure 9 : Courbe de calibration pour la quantification du CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> semi-continue par FTIR.



## Annexe C : calculs à l'équilibre

Le tableau suivant présente quelques conditions d'opération calculées à l'équilibre par minimisation de l'énergie de Gibbs à l'aide du logiciel *ChemCAD 6.5*.

**Tableau 3 : Calculs à l'équilibre en fonction de la température d'opération et du ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (ChemCAD 6.5) pour diverses conditions.**

CO2 A Nml/min	CH4 B Nml/min	T C (°C)	Energie chauffage (kW)	Energie réaction (kW)	Energie totale (kW)	Rapport molaire C(out)/CH4(in)	% CO2	%CH4	% H2	% CO	% HC	H2/CO
400	500	1017	0.0375	-0.0417	-0.0042	0.2043	0.1179	0.2588	55.28	44.35	negl.	1.246
400	500	954	0.0345	-0.0490	-0.0145	0.2126	0.2606	0.3983	55.18	44.16	negl.	1.250
800	1000	1053	0.0785	-0.0787	-0.0002	0.2020	0.077	0.2058	55.32	44.4	negl.	1.246
800	1000	946	0.0683	-0.1009	-0.0326	0.2144	0.2898	0.422	55.17	44.12	negl.	1.250
375	375	887	0.0259	0.0444	0.0703	0.0522	0.83	0.5361	49.61	49.02	negl.	1.012
375	375	1000	0.0302	0.0665	0.0967	0.0103	0.1834	0.2347	49.74	49.84	negl.	0.998
375	375	1050	0.0322	0.0692	0.1014	0.0049	0.1013	0.1699	49.8	49.93	negl.	0.997

Les débits de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  sont à température et pression normales.

L'énergie de chauffage réfère à la quantité d'énergie requise pour chauffer les réactifs jusqu'à température de réaction.

L'énergie de réaction correspond à la chaleur de réaction calculée à température de réaction (colonne C).

L'énergie totale est la somme de l'énergie de chauffage et de l'énergie de réaction.

Le rapport C (out)/  $\text{CH}_4$  in correspond au nombre de mole de carbone formé dans le réacteur divisé par le nombre de mole de  $\text{CH}_4$  entrant.

Les graphiques suivants ont été réalisés avec le logiciel *Hysis* en lien avec les essais de *Bi-reforming* (section 4.7).

Les premier cas (figure 0.4) tracent le profil des fractions molaires du  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  à la sortie du reformeur (à l'équilibre) en fonction de la température d'opération. Le ratio d'alimentation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  est équimolaire alors qu'une fraction de vapeur ( $\text{H}_2\text{O}$ ) est ajoutée progressivement au mélange.

L'ajout progressif de vapeur d'eau au mélange  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  favorise la conversion du  $\text{CH}_4$ , mais défavorise la conversion du  $\text{CO}_2$ . À mesure que le ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  est augmenté dans le système, le reformage à la vapeur (SRM) est favorisé par rapport au reformage à sec (DRM) pour l'ensemble de la plage de température étudiée. L'ajout d'eau dans le réacteur a un effet direct sur l'équilibre du *water gas shift* (WGS). L'augmentation du WGS dans le système à mesure que l'eau est injectée dans le système explique la baisse de conversion du  $\text{CO}_2$  (augmentation de la fraction molaire  $\text{CO}_2$ ) pour l'ensemble de la plage de température.

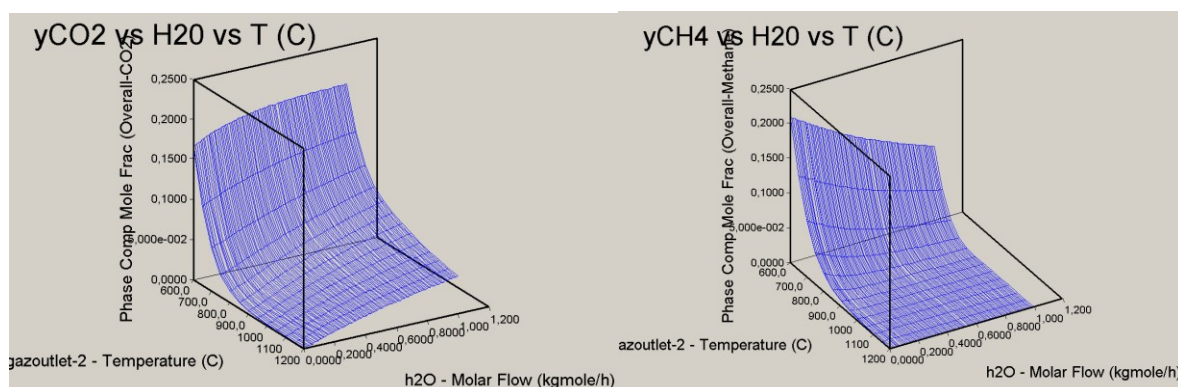


Figure 10 : Minimisation de l'énergie de Gibbs, ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ , ajout progressif de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température. Gauche) Fraction mol.  $\text{CO}_2$  vs fraction mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vs  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Droite) Fraction mol.  $\text{CH}_4$  vs fraction mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vs  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

À l'équilibre, le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  est influencé par l'injection de vapeur d'eau dans le reformeur. Le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  à la hausse résulte d'une combinaison du WGS, SRM et DRM.

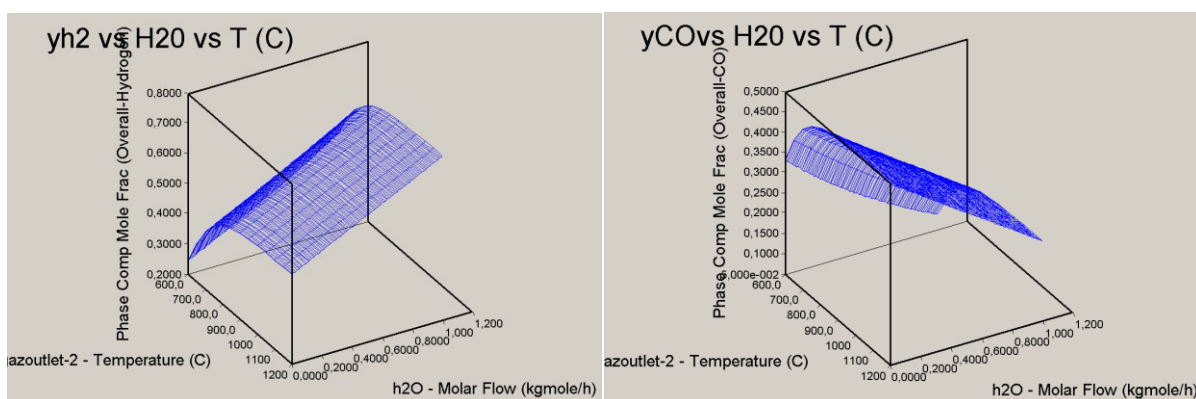


Figure 11 : Minimisation de l'énergie de Gibbs, ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ , ajout progressif de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température. Gauche) Fraction mol.  $\text{H}_2$  vs fraction mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vs  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Droite) Fraction mol.  $\text{CO}$  vs fraction mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vs  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

## Annexe D : réaction inverse de Boudouard

Il a été suggéré que les hautes températures de surface atteintes à la surface du catalyseur lors du passage du courant électrique pouvaient favoriser la réaction inverse de Boudouard. En présence de  $\text{CO}_2$ , le carbone peut être *nettoyé* de la surface catalytique pour former du CO.

La capacité du système à éliminer toute accumulation de carbone au cœur du reformeur en présence du  $\text{CO}_2$  a été confirmée lors d'un essai préliminaire. Lors de cet essai, près de 2 grammes de carbone (accumulés lors d'expériences antérieures) sont projetés (à partir de la partie supérieure du reformeur) sur le cœur catalytique de laine d'acier en cours d'opération. Le reformeur est alimenté avec un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  équimolaire, 1L/min, à  $950^\circ\text{C}$  lors de l'ajout du carbone au cœur du réacteur.

Le suivi de l'erreur relative sur le bilan du carbone ( $C_{\text{in}} - C_{\text{out}} / C_{\text{in}}$ ) en fonction du temps permet de confirmer l'élimination du carbone au centre du reformeur. Lors de l'injection de carbone, err C chute à -15%, ce qui signifie que le carbone injecté est converti en CO puis analysé au GC-TCD. La baisse de err O signifie également que l'ajout de carbone au cœur du réacteur et la formation de CO contribue à réduire la surface. Le système favorise donc la réaction inverse de Boudouard en cours d'opération.

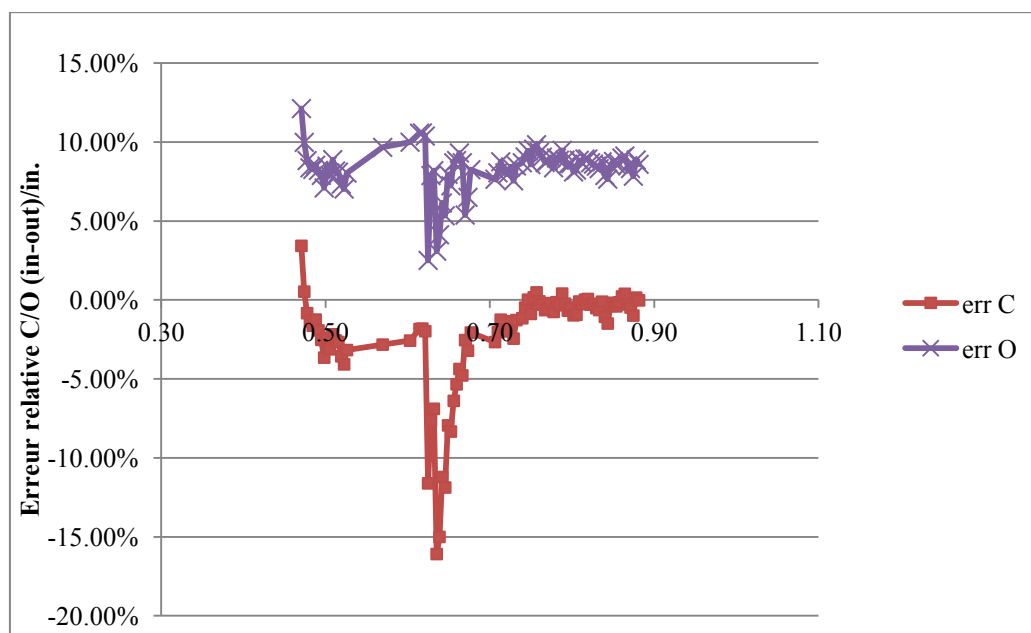


Figure 12: Suivi de l'erreur sur le bilan atomique de C et de O en fonction du temps lors de l'injection de carbone au cœur du réacteur.